

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

#### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + Make non-commercial use of the files We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + Maintain attribution The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + Keep it legal Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

#### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



#### A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

#### Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + Ne pas procéder à des requêtes automatisées N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + Ne pas supprimer l'attribution Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + Rester dans la légalité Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

#### À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <a href="http://books.google.com">http://books.google.com</a>



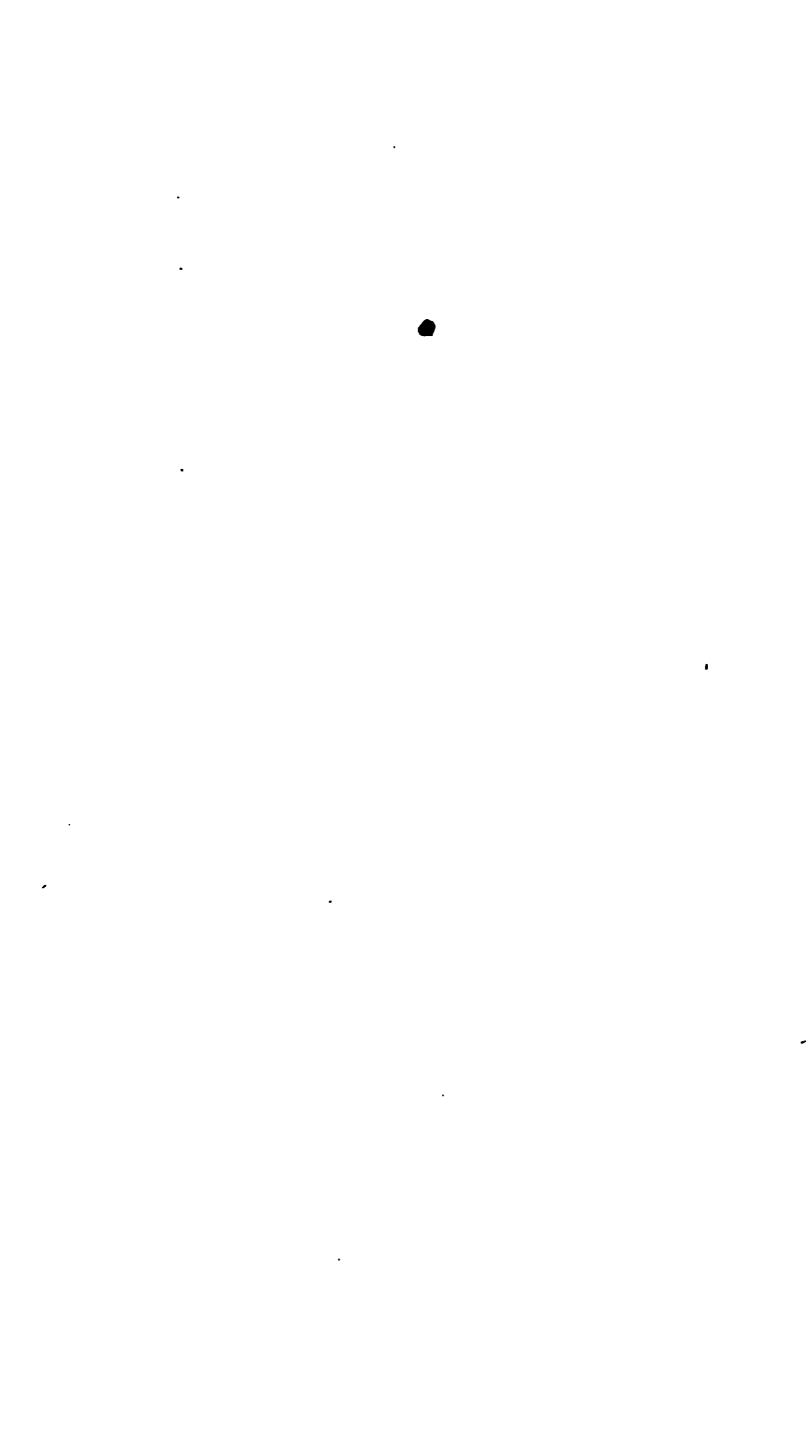


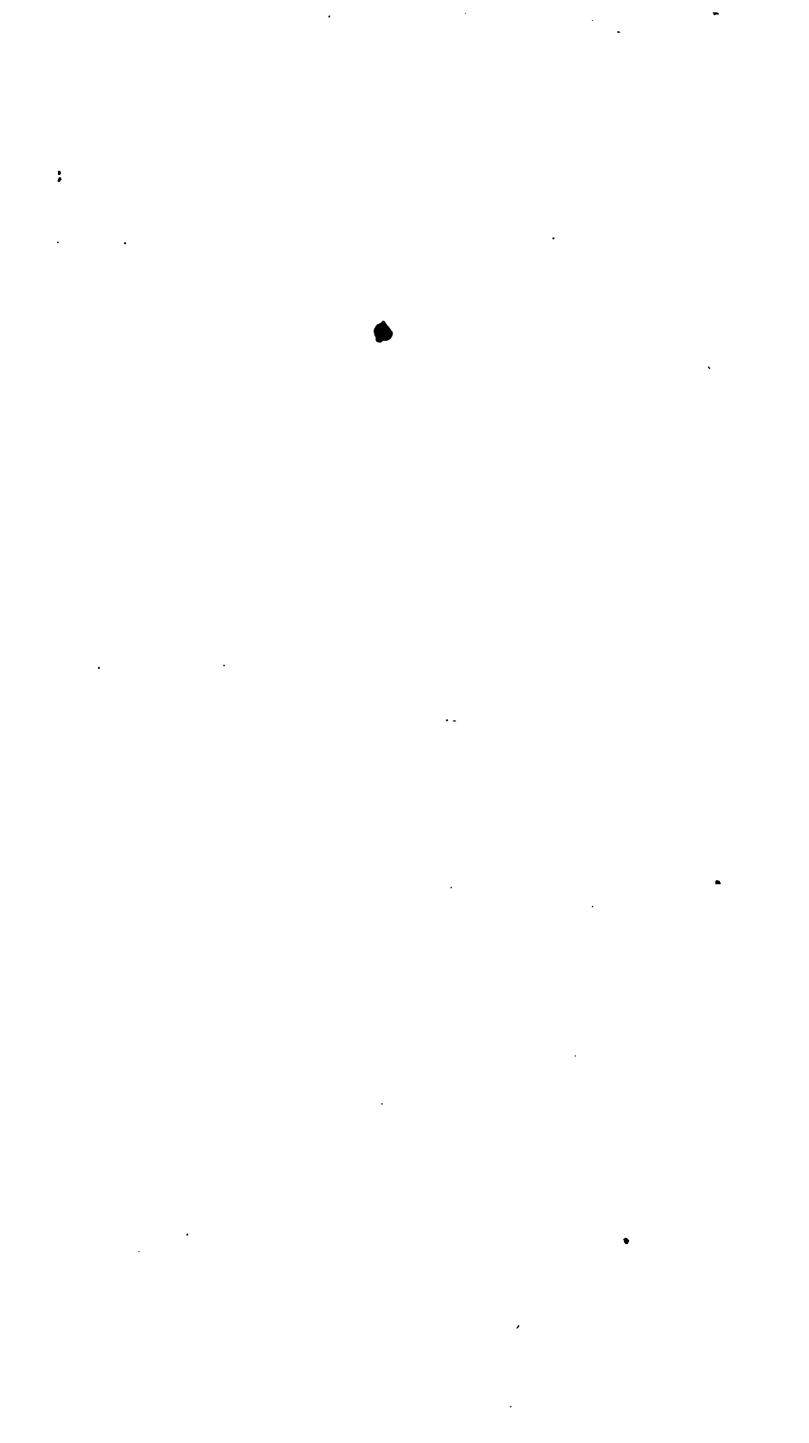
Annales











### **ANNALES**

DE

### CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SERIE.

1850.

# A LEIPZICK, CHEZ MICHELSEN.

### ANNALES

DF.

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Serie.

TOME VINGT-HUITIÈME.

### PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, Nº 17.

IMPRIMERIE DE BACHELIER, RUE DU JARDINET, Nº 12.

1850.

# THE NEW YORK . PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND TILDEN FOUNDATIONS R

### - ANNALES

DŁ

### CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

## ÉTUDES SUR LA RESPIRATION,

PAR M. L. DOYÈRE.

### PREMIER MÉMOIRE.

### PROCÉDÉS ET OBSERVATIONS EUDIOMÉTRIQUES.

La méthode eudiométrique qui fait l'objet de ce Mémoire, et les appareils sur l'emploi desquels elle est fondée, sont, aux dimensions des appareils près, ceux que j'ai eu l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie des Sciences le 14 février 1848. Je me contenterai d'abord d'en exposer sommairement les principes généraux et les avantages, afin de pouvoir donner immédiatement place à quelques résultats d'observation auxquels leur étude m'a conduit, et qui intéressent l'analyse des gaz en dehors de toute considération de méthode particulière. Les descriptions complètes et les détails nécessaires pour que l'on puisse juger de la valeur de celle-ci, et de l'intérêt que méritent les applications que j'en ai déjà faites ou que je serai à même d'en faire plus tard, seront renvoyés à la fin, sous forme de notes.

La méthode d'analyse des gaz la plus vulgaire, celle qui repose sur la mesure immédiate du volume des gaz dans des capacités jaugées, la méthode des volumes, en un mot, est celle qui, par la petite quantité de gaz qu'elle emploie, par la simplicité et la promptitude de ses manœuvres, se trouve en quelque sorte désignée, à l'exclusion de toute autre, pour les applications physiologiques, et c'est celle, en effet, que les physiologistes ont exclusivement employée, sauf quelques cas rares et exceptionnels. Malheureusement le parti que la physiologie pourrait tirer de ces avantages est rendu tout à fait illusoire par le peu d'exactitude dont la méthode est susceptible. C'est ce défaut d'exactitude que je me suis attaché à faire disparaître, afin de pouvoir faire servir la méthode des volumes à des recherches dont la précision des analyses était la condition essentielle.

L'inexactitude de la méthode des volumes tient à des causes d'erreur qui peuvent se résumer dans quatre circonstances générales, qui sont:

- 1º. L'introduction des réactifs dans les tubes gradués;
- 2°. L'imperfection du mode de mesure, qui ne consiste guère qu'à viser le point de la graduation correspondant au sommet ou au milieu du ménisque qui ferme le tube mesureur, après l'avoir rendu approximativement de niveau avec la surface extérieure;
- 3°. Les variations de volume, dues aux variations normales ou accidentelles qui ont lieu dans la pression barométrique et la température;
- 4°. Enfin, la difficulté et l'imperfection du mode généralement suivi pour le jaugeage des tubes.

C'est en prenant séparément chacune de ces quatre grandes causes d'erreur pour les faire disparaître ou les atténuer que je crois avoir donné, à la méthode des volumes, une exactitude égale ou supérieure à celle des meilleures méthodes connues, sans lui faire perdre aucun de ses avantages essentiels.

A. Pour faire disparaître tous les inconvénients qui résultent de l'introduction des réactifs dans les tubes gradués, j'ai logé les réactifs à demeure dans des appareils ayant quelque analogie de forme et d'usages avec une pipette, et qui, pour cette raison, seront désignés sous le nom de pipettes à gaz (1). Les gaz, après avoir été mesurés, y sont introduits par aspiration, puis agités avec les réactifs aussi longtemps que l'exactitude absolue de l'absorption l'exige. On les fait repasser ensuite dans les tubes gradués pour une nouvelle mesure: ce double passage a lieu sans aucune perte ni augmentation de volume.

Tenus à l'abri de tout contact avec l'air extérieur dans les intervalles de leurs emplois successifs, lorsqu'ils sont susceptibles d'être employés plusieurs fois, et, dans le cas contraire, introduits sans avoir subi aucun contact avec l'air, ou, s'il est utile, préparés dans les pipettes ellesmêmes, les réactifs, au moment de leur action, sont exempts d'altération. Ceux de ces agents qui dissolvent assez énergiquement les gaz pour pouvoir altérer les résidus de leur absorption chimique proprement dite, par une exhalation de gaz dissous, ou par une absorption étrangère à celle qu'on veut en obtenir, peuvent être saturés immédiatement avant qu'on les mette en action, par une sorte de lavage gazeux qui consiste à les agiter dans les pipettes avec le gaz résidu qu'ils doivent respecter, lui-même, ou

<sup>(1)</sup> Pl. I, fig. 1, 2, 7 et 10 et note (a) page 28. Le nom de pipette à gaz est celui qu'a donné M. Ettling à un instrument semblable qu'il a proposé en 1845 pour le transvasement des gaz d'une capacité dans une autre (Annalen der Pharmacie, t. LIII, p. 141). M. Ettling n'a indiqué d'ailleurs aucun autre usage pour la pipette à gaz, et je ne sache pas qu'elle ait jamais servi comme instrument d'absorption, ni que l'idée d'un appareil spécial pour cette partie de l'analyse soit antérieure aux premières communications que j'ai faites à ce sujet à l'Académie des Sciences. (Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome XXV, page 928.)

avec un gaz qui en diffère très-peu par sa composition et son coefficient de dissolution dans les liquides.

Par la facilité avec laquelle elles se prêtent à l'agitation énergique et longtemps continuée des réactifs et des gaz dans une même capacité, les pipettes à gaz restituent en quelque sorte à l'analyse exacte, des réactifs que la lenteur de leur action au repos, ou avec une agitation limitée, semblerait devoir en exclure. Elles permettent d'opérer, à volonté, sur les gaz secs ou saturés de vapeur d'eau, et les saturations, comme les dessiccations, ont lieu en dehors des tubes gradués qui doivent toujours rester secs, et exclusivement affectés à la mesure des volumes gazeux. Si un réactif, comme la solution ammoniacale de protochloruré de cuivre, cède au gaz, dans son passage à travers la pipette à absorption, un principe gazeux, ce principe peut être enlevé par une autre pipette, et avec la même précision que celui qui a déterminé l'emploi du réactif lui-même.

Employées sans réactifs, et seulement à titre de transvaseurs, les pipettes rendent des services qui multiplient et étendent leurs avantages.

- B. Pour rendre la mesure exacte, j'ai disposé un appareil micrométrique (1) qui satisfait aux trois indications suivantes:
- 1°. Donner à la colonne mercurielle, dans le tube gradué, une hauteur constante au-dessus de la surface extérieure du mercure;
- 2°. Ramener le ménisque qui termine la colonne mercurielle intérieure, à avoir la même flèche dans toutes les mesures;
- 3°. Lire avec une très-grande précision les divisions et les fractions de division du tube gradué sans taxation arbitraire, et en portant le fractionnement aussi loin qu'il peut être utile pour l'exactitude réelle des analyses.

<sup>(1)</sup> Pl. I, fig. 8, 9 et 10, et note (b), page 31.

- C. Je supprime les corrections de calcul fondées sur l'observation du baromètre et du thermomètre, et sur l'emploi de la Table des tensions de la vapeur d'eau, par l'introduction d'un appareil de physique unique que je nomme régulateur (1). Le régulateur est d'une sensibilité supérieure à celle du baromètre et du thermomètre eux-mêmes. Au lieu de trois erreurs, dont deux, dépendant de l'observation de la température, s'ajoutent nécessairement, il n'admet qu'une seule erreur d'observation. Il exclut tout calcul et toute erreur de graduation, le principe de son emploi consistant à ramener incessamment le gaz dans chaque mesure, à sa dilatation initiale, et ce retour ayant lieu par un simple retour de l'index du régulateur à sa position primitive, obtenu en changeant le niveau de la masse d'eau où le tube mesureur et le régulateur se trouvent placés dans des conditions physiques tout à fait identiques.
- D. Enfin, à la méthode de jaugeage ordinaire par des divisions du tube d'inégale hauteur, calculées d'après des pesées de mercure ou de tout autre liquide, j'ai substitué une division du tube facile à obtenir exactement, en parties d'égale hauteur, et l'emploi d'une Table de corrections établie d'après des mesures de gaz faites dans des conditions identiques à celles où ont lieu les mesures de gaz dans l'analyse elle-même (2).

Avec cet ensemble de moyens, je crois pouvoir regarder l'exactitude des absorptions comme absolue, et toutes les erreurs possibles d'analyse comme réduites aux seules erreurs de mesure. Quant à la précision de celle-ci, elle varie nécessairement en raison des volumes mesurés et de la forme plus ou moins avantageuse des capacités jaugées. Avec un tube de 20 centimètres de hauteur et de 15 millimètres de diamètre intérieur, je puis mesurer 25 à 30 centimètres

<sup>(1)</sup> Pl. 1, fig. 5 et 6, et note (c), page 34.

<sup>(2)</sup> Note (d), page 37.

cubes de gaz, sans jamais commettre une erreur de plus de deux à trois dix-millièmes sur le volume vrai, précision très-suffisante pour la presque totalité des cas. L'erreur se trouve réduite à un dix-millième par la seule substitution au tube gradué dont il vient d'être question, d'un ballon de 50 centimètres cubes (1), dont l'application à l'analyse de l'air normal ou vicié permet de faire, sans rien changer aux moyens ordinaires de la méthode, des déterminations aussi délicates que par le meilleur emploi de la méthode des pesées. On pourrait, je crois, doubler ou tripler cette précision par une simple augmentation des appareils, et je regarde cette modification comme devant offrir des avantages; mais pour aller beaucoup au delà, il faudrait rendre les pipettes trop lourdes, et substituer aux manœuvres simples qu'elles comportent aujourd'hui le jeu d'appareils compliqués, tandis que, tout au contraire, pour les recherches que j'entreprenais, la facilité du maniement était la condition la plus désirable.

Telles sont, en résumé, les modifications que j'ai apportées aux procédés généraux de l'analyse des gaz par les volumes (2). Il me reste à parler des opérations analytiques proprement dites, qui, avec ces procédés, constituent l'eudiométrie. Elles sont de deux sortes, les absorptions et les combustions, qui feront l'objet de deux chapitres distincts.

### CHAPITRE I. — DE L'ABSORPTION EUDIOMÉTRIQUE.

Je préfère, d'une manière générale, l'emploi des absorbants à toute autre forme d'analyse, et je regarderais comme un fait capital, pour l'eudiométrie, la découverte d'absorbants spéciaux pour ceux des gaz que nous ne savons

<sup>(1)</sup> Fig. 8 et 10.

<sup>(2)</sup> Pour le détail des manœuvres et manipulations, je renvoie à la note (c), page 40.

aujourd'hui déterminer que par combustion. Ils offrent l'avantage inappréciable de s'appliquer indifféremment à toutes les proportions du gaz qu'ils absorbent, et de n'exiger aucunement que ces proportions soient connues à l'avance. Leur emploi se fait sans tâtonnements, et, si j'osais parler ainsi, sans aucune de ces aventures presque inévitables avec les combustions, qui jettent toujours quelque incertitude sur les résultats, et imposent une limite, je ne crains pas de le dire, au perfectionnement de l'analyse, en ce qui concerne la détermination de certains principes gazeux.

L'exactitude des absorbants eudiométriques est absolue à deux conditions seulement que l'emploi des pipettes à gaz permet de réaliser avec une grande facilité: la première, c'est qu'ils aient été lavés par agitation et dans les conditions physiques de l'analyse elle-même, avec le gaz résidu dont ils doivent respecter l'intégrité; la seconde, c'est que leur action ne dure qu'un temps assez court pour que les conditions physiques ne changent pas du commencement à la fin de l'opération.

Cette dernière condition exclut la durée indéfinie d'action comme moyen d'analyse, et comme moyen de vérification des déterminations obtenues par absorption. Une absorption doit être vérifiée par un essai immédiat d'absorption nouvelle avec le même absorbant et dans les mêmes conditions. Toutes les fois que, par un séjour prolongé du gaz sur un absorbant dans une pipette, j'ai obtenu une absorption que ne m'avait pas donnée immédiatement une agitation suffisamment prolongée, j'ai pu reconnaître qu'elle était due à ce qu'il s'était produit dans l'intervalle une augmentation de pression barométrique, ou une variation de température. Les mêmes variations en sens inverse, diminuent l'absorption apparente en augmentant, par l'exhalation des gaz dissous dans le réactif, le volume de celui qui est soumis à la vérification.

Il est pourtant une circonstance qui doit saire apporter

autant de soin à prolonger suffisamment le séjour du gaz dans les pipettes, que l'on en doit mettre, en vertu des considérations précédentes, à le renfermer dans ses limites nécessaires. C'est l'élévation de température produite par les réactions elles-mêmes. Il n'est pas douteux que cette cause n'ait une très-grande part dans l'excès d'absorption que détermine ordinairement le séjour prolongé des résidus au contact des réactifs. Mais on la fait cesser complétement, ou on la rend absolument insensible par un repos suffisant des pipettes, après l'absorption, par des transvasements qui amènent une masse considérable de mercure au contact des réactifs, ou par quelques manœuvres analogues.

Les réactifs, que j'ai appelés eudiométriques, doivent donc remplir cette première condition: la promptitude d'action. Il en est bien peu qui y satisfassent si on les met simplement au contact des gaz, à l'état de repos, ou même avec une agitation limitée dans sa durée ou dans son étendue par une cause quelconque. Les alcalis énergiques, pour l'absorption de l'acide carbonique, les acides, pour celle du gaz ammoniac, sont les seuls que j'aie trouvés dans ce cas; mais les pipettes offrent une telle facilité pour l'agitation des gaz avec les réactifs, qu'elles permettent d'utiliser des absorbants que leur peu d'énergie devrait nécessairement faire condamner sous toute forme d'emploi qui n'offrirait pas le même avantage.

Une autre condition, c'est que les réactifs puissent être employés sous un volume très-faible, pour ne pas donner trop de prise aux erreurs résultant de l'échange de gaz dont il a été question plus haut. C'est ce qui fait, par exemple, que la dissolution ammoniacale du protochlorure de cuivre doit servir pour l'absorption de l'oxygène, à l'exclusion de celle du protoxyde, bien que cette dernière ne soit pas moins sensible, et puisse s'obtenir beaucoup moins difficilement à l'état limpide.

Cette circonstance, jointe à l'avantage résultant de l'af-

faiblissement de leur coefficient de solubilité pour les gaz, doit faire préférer les dissolutions les plus denses, quoique plus lentes dans leur action, et quoique leur viscosité entraîne quelques inconvénients.

Il est difficile, pour ne rien dire de plus. d'obtenir l'absorption complète d'un principe gazeux faisant partie d'un mélange, avec un réactif d'une faible énergie, si on ne le renouvelle pas de manière à soumettre plusieurs fois le mélange à toute son intégrité d'action. Cette observation s'applique même à des quantités du réactif très-supérieurcs à celles qui sont nécessaires pour l'absorption complète: c'est un point de la statique des gaz qui mériterait d'être étudié ailleurs que dans un travail consacré exclusivement. comme celui-ci, à la pratique de l'eudiométrie. La lenteur avec laquelle les réactifs faibles absorbent lorsque leur action s'est déjà en partie épuisée, les fait ressembler, à quelques égards, aux dissolvants dans lesquels les gaz dissous conservent une tension, comme le protosulfate de fer, dissolvant le deutoxyde d'azote. La pipette à gaz, en rendant facile l'absorption fractionnée (1), et permettant de rendre le fractionnement indéfini, lève toutes les objections que cette circonstance saisait naître contre l'emploi de la plupart des absorbants dans l'eudiométrie exacte.

Absorption de l'oxygène. Dissolution ammoniacale saturée de protochlorure de cuivre. — C'est le seul absorbant de l'oxygène qui m'ait paru réunir assez complétement les conditions qui viennent d'être exposées pour être susceptible d'un emploi eudiométrique autrement que par exception. Aux avantages que présentent les absorbants en général, il joint ceux de conserver toujours une liquidité parfaite, et d'offrir dans la netteté et la sensibilité de sa co-

<sup>(1)</sup> Partage du volume de réactif présumé nécessaire en fractions contenues dans une, deux, trois, etc., pipettes, et passage successif du gaz avec agitation de la première dans la seconde, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'absorption soit absolue.

loration un caractère qualitatif d'une valeur inappréciable.

La dissolution ammoniacale saturée de protochlorure de cuivre absorbe dix à douze fois son volume d'oxygène. Agitée dans une pipette à gaz avec sept à huit fois son volume d'oxygène pur, elle l'absorbe complétement en moins d'un quart de minute. Deux pipettes contenant chacune 2 à 3 centimètres cubes du réactif, avec une troisième contenant 1 centimètre cube d'acide sulfurique étendu d'eau, suffisent pour déterminer en un quart d'heure, toutes opérations et manœuvres comprises, l'oxygène de 50 centimètres cubes d'air. Le contact et l'agitation du gaz avec le réactif dans chaque pipette doivent durer trois à cinq minutes; l'absorption de l'oxygène par le premier doit être assez avancée pour que le second ne se colore pas sensiblement; il est du reste indifférent que le réactif soit incolore ou légèrement teinté de bleu, et la difficulté avec laquelle on l'obtient, pratiquement pour l'eudiométrie, dans le premier état, ne serait compensée par aucun avantage.

La dissolution ammoniacale de protochlorure de cuivre s'applique également bien à la recherche des proportions les plus fortes et des proportions les plus faibles. On conçoit d'ailleurs facilement toutes les modifications que les divers cas particuliers peuvent suggérer, soit dans les proportions du réactif, soit dans les quantités relatives qu'en peut admettre chaque pipette, soit, au besoin et pour plus d'exactitude, dans le nombre des pipettes elles-mêmes. La nécessité, d'une part, d'obtenir une absorption complète, et, de l'autre, de rendre nul l'échange par diffusion gazeuse entre le réactif et le résidu, sont les seules règles que l'on puisse consulter avec avantage.

Je dois mentionner encore, comme offrant une véritable utilité en eudiométrie, la facilité avec laquelle la solution ammoniacale de protochlorure de cuivre permet d'obtenir l'azote pur. Il est à remarquer toutesois que l'azote obtenu par ce moyen conserve toujours une saveur ammoniacale ou empyreumatique due, sans doute, à la présence d'un principe volatil que lui cède l'ammoniaque, et qui échappe aux lavages acides. Ce principe, au reste, n'ossire aucune tension appréciable; il ne donne aucun produit déterminable par absorption après la combustion eudiométrique. S'il doit faire rejeter ce mode de préparation de l'azote pour certaines recherches théoriques où tout doit être mis en œuvre pour réaliser, autant que possible, la pureté absolue du gaz, je ne crois pas qu'il en doive être de même pour des recherches de la nature de celles qui nous occupent ici, et dont le principal caractère est que toute autre considération doit y être sacrissée, avant tout à l'exactitude pratique, et en second lieu à la facilité d'exécution qui permet de multiplier indésiniment les opérations.

L'absorption de l'hydrogène par la dissolution ammoniacale, saturée de protochlorure de cuivre, m'a paru être assez exactement la même que celle de l'azote, et l'une et l'autre sont assez faibles pour que, dans le plus grand nombre des cas au moins, il n'y ait pas à se préoccuper de savoir si le résidu de l'absorption sera de l'azote, de l'hydrogène, ou un mélange des deux gaz en proportions quelconques.

Hydrate de protoxy de de fer. — Ce réactif est loin de répondre à ce qu'il semblerait permis d'en espérer d'après l'énergie apparente de ses réactions au contact de l'air. L'hydrate de protoxy de de fer, en suspension dans une dissolution de potasse (1), absorbe un volume d'oxygène égal à quatre à cinq fois celui de la liqueur alcaline; mais l'absorption est incomparablement plus lente qu'avec le réactif précédent. Elle exige, pour l'oxygène pur, six à huit minutes d'agitation dans la pipette à gaz, si le volume du gaz est seulement double de celui du réactif, et il ne faut pas moins d'une à deux heures d'agitation non interrompue

<sup>(1)</sup> Liqueur préparée avec volumes égaux d'une dissolution saturée de protosulfate de fer et d'une dissolution de potasse à 25 degrés.

pour absorber l'oxygène de 30 centimètres cubes d'air avec 2 centimètres cubes de la même préparation.

Si, aux inconvénients que cette lenteur d'action entraîne nécessairement, on ajoute celui de n'offrir aucune garantie que l'absorption est complète, et la nécessité d'avoir recours, pour s'en assurer, à un nouveau traitement par le même réactif, suivi d'une nouvelle mesure, on restera convaincu que l'hydrate de protoxyde de fer, en rivalité avec le protochlorure de cuivre, n'a pas de grands services à rendre à l'eudiométrie. Cependant il n'en doit pas être repoussé, ne fût-ce que comme offrant, pour certains cas, un moyen de vérification de plus, ou encore par cette considération qu'il exclut l'intervention d'un principe gazeux, comme le gaz ammoniac, et d'un second réactif destiné à enlever celui-ci. L'application de l'absorption fractionnée permettrait d'ailleurs, sans nul doute, de réduire assez la durée de l'opération, pour qu'elle n'embarrassàt pas d'une manière excessive la marche de l'analyse.

Phosphore. — Le phosphore, à froid, agit trop lentement. A chaud, il m'a donné souvent des déterminations fort exactes; mais, généralement, il accuse des proportions d'oxygène trop faibles de quelques millièmes. Dans un cas seulement, l'erreur sur l'oxygène de l'air normal s'est élevée à 4 centièmes du volume de l'air lui-même. Elle était due à une formation d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré en proportions à très-peu près égales. Peut-être une étude plus complète de ce réactif conduira-t-elle à en obtenir d'excellents résultats, et peut-être, en particulier, éviterait-on toute formation de gaz étrangers, en desséchant parfaitement le tube à combustion et le phosphore lui-même. Ce serait le mode de détermination le plus expéditif et le plus facile pour l'oxygène en proportions fortes.

ABSORPTION DE L'ACIDE CARBONIQUE. — La potasse oître, par son énergie et la densité de sa dissolution saturée ou à peu près saturée, le plus parfait des absorbants. Après quelques instants de séjour et d'agitation dans la pipette à gaz, au contact d'un mélange gazeux, il lui a enlevé jusqu'aux dernières traces d'acide carbonique: toute vérification est inutile.

Le volume d'acide carbonique qu'une dissolution de potasse saturée, à la température ordinaire, peut absorber, est énorme, et permet d'employer très-longtemps une même pipette à gaz, chargée de 2 à 3 centimètres cubes de ce réactif. On est d'ailleurs à l'abri des erreurs qui pourraient résulter de l'emploi d'un réactif trop voisin de la saturation par l'impossibilité même de cet emploi dans la pipette, la dissolution contractant, dès que le carbonate de potasse s'y trouve dans une certaine proportion, une viscosité qui ne permet pas de s'en servir plus longtemps.

La dissolution saturée de potasse n'absorbant pas l'oxygène, l'hydrogène ni l'azote en proportion assez élevée pour qu'il en puisse résulter des erreurs appréciables, on peut se dispenser de lui faire subir les lavages gazeux que nous avons dit être indispensables pour les dissolutions d'une densité faible. On en peut dire autant de la vapeur d'éther, dont la dissolution saturée de potasse sépare l'acide carbonique avec une très-grande précision.

L'eau de baryte ou l'eau de chaux pourraient être employées avec beaucoup de facilité, dans la pipette à gaz, pour caractériser l'acide carbonique par des précipitations.

Absorption de l'hydrogène sulfuré. — L'acétate acide de plomb absorbe l'acide carbonique, et ne peut servir à en séparer exactement l'hydrogène sulfuré. Il faut avoir recours au sulfate de cuivre, et ne procéder à l'analyse qu'après un lavage gazeux du réactif par le mélange à analyser, dépouillé d'hydrogène sulfuré.

#### CHAPITRE II. — DE LA COMBUSTION EUDIOMÉTRIQUE.

Mélange oxhydrogène et gaz de la pile. — L'oxygène et l'hydrogène, mélangés rigoureusement dans la proportion de 1 à 2 en volume, constituent ce que je nommerai partout le mélange oxhydrogène; le mélange gazeux que l'on obtient en décomposant l'eau par la pile est le gaz de la pile.

Le mélange oxhydrogène disparaît complétement par combustion lorsqu'on le fait traverser par l'étincelle électrique dans le détonateur. Il disparaît également, et sans altérer le volume des gaz auxquels il est mêlé, dans les trois gaz simples, oxygène, azote, hydrogène, et de même dans l'air atmosphérique et dans tous les mélanges d'oxygène et d'azote, à des proportions que nous déterminerons plus loin. C'est à cette propriété qu'il doit ses applications les plus importantes en eudiométrie.

Je n'ai jamais obtenu, par la décomposition de l'eau, le mélange oxhydrogène pur. Le gaz de la pile, brûlé seul dans le détonateur, m'a toujours donné un résidu s'élevant de 0,003 à 0,005 de son volume. Il donne le même résidu lorsqu'on le fait brûler dans l'hydrogène, dans l'azote, ou dans un mélange de ces deux gaz.

Dans l'oxygène au contraire, ou dans un mélange d'oxygène et d'azote, le gaz de la pile disparaît exactement, et sans altérer sensiblement le volume du gaz. C'est en vertu de cette circonstance qu'on s'est cru autorisé à substituer partout, sans correction, le gaz de la pile au mélange oxhydrogène lui-même, comme moyen eudiométrique. Mais ce n'est là qu'une singularité due à la composition du résidu laissé par la combustion du gaz de la pile. Ce résidu est formé d'hydrogène et d'azote dans un rapport, en volume, très-voisin de 2: 1. Outre l'explication si simple que cette composition fournit du fait cité plus haut, je l'ai vérifié

directement, en faisant détoner une assez grande quantité de gaz de la pile pour recueillir 2 à 3 centimètres cubes de résidu dont j'ai déterminé la composition.

On obtient également un résidu en faisant brûler le gaz de la pile dans une cloche par l'éponge de platine. Mais il est en proportion moindre, et offre une composition différente, par suite de l'absorption qu'exerce l'éponge de platine sur les deux gaz qui le constituent.

Quelle est l'origine de ce résidu? C'est une question qui mériterait peut-être d'occuper l'attention des physiciens, surtout si elle se rattachait à celle que soulèvent la plupart des gaz par la dissiculté, par l'impossibilité même que nous éprouvons à les obtenir purs. Tous les essais d'oxygène que j'ai été à même de faire par le protochlorure de cuivre m'ont donné pour résidu une bulle gazeuse; il en a toujours été de même pour l'acide carbonique essayé par la potasse. MM. de Humboldt et Gay-Lussac avaient signalé cette difficulté dans leur beau travail sur l'eudiométrie, et elle les avait conduits à introduire dans leurs calculs deux coefficients relatifs à l'impureté de l'oxygène et de l'hydrogène. Ce coefficient, qui était égal à 0,004 pour le premier et à 0,006 pour le second, représentait la proportion constante de l'azote dans ces deux gaz amenés au plus haut degré de pureté possible.

Je me sers d'eau distillée. L'ébullition de l'eau suivie de refroidissement et d'une perte de gaz suffisante, ne modifie pas le résultat dont il s'agit. L'eau est rendue conductrice par une addition de 1 à 2 centièmes d'acide sulfurique exempt de produits nitreux. La potasse et l'acide fluosilicique substitués à l'acide sulfurique ne changent rien à la quantité ni à la composition du résidu. La perte de gaz, avant que de recueillir celui qu'on veut soumettre aux diverses épreuves précédemment indiquées, peut être rendue presque indéfinie. Je l'ai poussée jusqu'à 2 litres dans un petit appareil à dégagement, de 25 centimètres

cubes seulement, entièrement plein d'eau au début de l'opération, sans que le résidu qui nous occupe ait varié ni dans sa composition, ni dans sa proportion avec le gaz total. Une action aussi prolongée n'avait pas épuisé, comme je l'espérais, la cause productrice du résidu, qu'il me paraît permis de considérer comme permanente.

La lame de platine positive se revêt, par la décomposition de l'eau, d'une couche brune qui peut expliquer en tout ou en partie l'excès d'hydrogène, mais il reste toujours à se rendre compte de la présence de l'azote.

Combustion du gaz de la pile dans les trois gaz simples, oxygène, azote, hydrogène (1). — Les tableaux nos I, II et III montrent:

- 1°. Que, au-dessus d'une certaine proportion, le mélange oxhydrogène disparaît en entier dans chacun de ces trois gaz, tandis que le gaz de la pile, qui disparaît entièrement dans l'oxygène, laisse dans les deux autres un résidu proportionnel à son propre volume;
- 2°. Que, au-dessous de cette proportion et jusqu'à une certaine proportion plus faible, la combustion du gaz oxhydrogène se fait encore, mais incomplétement. La portion non brûlée se retrouve, sans altération, dans le résidu de la combustion. Ces deux proportions sont ce que nous nommerons limite de combustion complète et limite absolue de combustion; leur plus ou moins d'élévation nous servira à estimer la résistance des gaz à la combustion du mélange oxhydrogène;
- 3°. Que des trois gaz simples qui nous occupent, l'oxygène est celui qui résiste le moins à la combustion; l'azote vient ensuite, et l'hydrogène résiste à la combustion avec une énergie très-supérieure à celle des deux autres (2);

<sup>(1)</sup> Voir note (f), page 45.

<sup>(2)</sup> Cette conclusion est d'accord avec les expériences de MM. Regnault et Reiset (Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XXVI, pages 343

- 4°. Que l'étendue de l'intervalle dans lequel a lieu la combustion partielle du mélange oxhydrogène, paraît suivre un ordre inverse. Cet intervalle, qui est fort étendu dans l'oxygène, se trouve au contraire renfermé entre des limites très-voisines dans l'azote, et peut être nul dans l'hydrogène;
- 5°. Que la proportion du mélange détonant n'est pas la seule cause qui soit en jeu dans les combustions exactes on partielles; l'énergie de l'étincelle et la pression à laquelle les gaz sont soumis influent sur la limite de combustion complète et sur la limite absolue de combustion, ainsi que sur la proportion du résidu dans la combustion incomplète, pour une même proportion du mélange oxhydrogène.

De ces faits, ceux qui sont relatifs à l'énergie de l'étincelle électrique et à la pression, me semblent ressortir trop immédiatement des principes les plus simples de la mécanique des gaz, pour qu'il y ait à en chercher une autre explication, ni à s'étendre sur celle que ces premiers principes nous fournissent. Mais il n'en est pas ainsi de l'inégalité de résistance que les gaz offrent à la combustion, ni du fait même des combustions partielles. L'hypothèse d'une différence de capacité calorifique étant écartée par l'expérience, je ne vois guère qu'une différence de conductibilité pour la chaleur qui puisse fournir l'explication dont il s'agit; mais il me semble qu'elle y suffit d'autant mieux que l'inégale conductibilité des gaz pour la chaleur peut moins être révoquée en doute.

Le gaz le plus conducteur sera celui qui refroidira le

et suiv.). Leurs rapports calculés  $\left(\frac{F'}{F}\right)$ , pages 343 et 348, sont ceux de l'oxygène et de l'hydrogène au mélange total; en multipliant les premiers par 3 et les seconds par  $\frac{3}{2}$  pour obtenir partout les rapports du mélange détonant au mélange total, on trouve pour les trois gaz l'ordre de résistance que nous leur assignons ici.

plus l'étincelle électrique, et par conséquent celui qui exigera la tension la plus haute ou la proportion la plus élevée du mélange oxhydrogène, celui qui résistera le plus à la combustion.

En outre, l'échaussement, soit par l'étincelle, soit par la combustion elle-même, se transmettant mieux, les couches autour de la ligne de passage de l'étincelle devront se rapprocher davantage d'une température uniforme dans toute l'étendue de la masse, et l'inflammation, une sois déterminée, devra s'étendre à la masse entière, si ce n'est pour des proportions très-voisines de la limite absolue de combustion.

Dans le gaz le moins conducteur, tout devra se passer d'une manière inverse. L'étincelle, moins refroidie dans son contact avec la couche gazeuse la plus voisine, devra y déterminer la combustion pour une proportion plus faible de mélange oxhydrogène; mais l'échaussement par l'étincelle s'étendant moins loin, en même temps que la chaleur de combustion est plus faible, la combustion devra s'arrêter à une distance de la ligne de passage qui variera en raison de la proportion du gaz oxhydrogène, de l'énergie de l'étincelle et de la densité du mélange total. Le gaz le moins conducteur sera donc en même temps celui qui résistera le moins à la combustion, et celui dans lequel la combustion aura le plus de tendance à se limiter à une sphère d'un rayon déterminé au sein de la masse entière.

Les auteurs sont très-généralement d'accord en ce qui concerne les limites de combustion. Il n'en est pas de même pour quelques-unes des circonstances principales des combustions partielles. Si, par exemple, au lieu de se préoccuper seulement de la proportion du mélange oxhydrogène qui disparaît, on compare entre elles les quantités absolues qui échappent à la combustion, on trouve qu'elles sont constantes dans les expériences de MM. de Humboldt et

Gay-Lussac et dans celles de MM. Regnault et Reiset (1), tandis que dans les miennes elles diminuent à mesure que la proportion de mélange oxhydrogène augmente entre la limite absolue de combustion et la limite de combustion totale. J'attribue cette différence à l'influence de la forme des vases, influence dont la théorie précédemment exposée permettrait de se rendre parfaitement compte. Le détonateur dont je me suis servi est une sphère, et les proportions de gaz que j'ai employées ont été telles, que l'étincelle électrique s'est produite à peu près au centre de la masse totale. C'est la condition la plus favorable pour atténuer l'influence refroidissante des parois des vases, dont il y aurait à tenir grand compte, et pour rensermer la masse gazeuse tout entière dans la sphère de combustion. La forme cylindrique, avec l'étincelle au sommet, offrirait des conditions toutes différentes.

Mélange oxhydrogène et mélanges gazeux. — La résistance des mélanges gazeux à la combustion est intermédiaire à celle de leurs principes constituants. Néanmoins, l'oxygène paraît jouer un rôle spécial en accélérant la combustion par quelque action de présence. C'est ce qu'indiquent les expériences du tableau n° V, dans lequel on voit l'air atmosphérique se rapprocher beaucoup plus de l'oxygène par toutes ses propriétés relatives à la combustion électrique, que les proportions relatives de l'oxygène et de l'azote n'eussent conduit à l'admettre. Ne nous dissimulons pas, toutefois, que ces expériences sont loin d'avoir été faites dans des conditions de comparabilité assez rigoureuses pour que leurs résultats puissent nous fournir autre chose que des indications à vérifier par des expériences plus précises.

La question la plus importante que soulevaient les mé-

<sup>(</sup>t) Voir note (g), page 54.

langes gazeux au point de vue de l'eudiométrie, est relative à la formation de produits autres que l'eau, par la combustion du mélange oxhydrogène dans ces mélanges. Les tableaux nos IV et VI montrent:

1°. Que dans un mélange d'hydrogène et d'azote il ne se sorme point d'ammoniaque. Dans un tel mélange, en esset, on n'observe, même pour des proportions de mélange oxhydrogène extrêmement élevées, d'autre résultat qu'un accroissement du résidu constamment proportionnel au volume employé du gaz de la pile.

Cette circonstance, jointe à la faible étendue de l'intervalle de combustion partielle, donne une grande exactitude à la détermination de l'oxygène par explosion.

2°. Que dans un mélange d'oxygène et d'azote, tout au contraire, la combustion électrique détermine la combinaison de ces deux gaz et la formation de produits nitreux, même avec des proportions de mélange oxhydrogène inférieures à la moitié du mélange d'oxygène et d'azote. L'intervalle de combustion exacte, dans un tel mélange, se trouve donc renfermé entre des limites très-rapprochées, et cette circonstance exige la plus sérieuse considération dans quelques-unes des questions les plus délicates et les plus importantes de l'eudiométrie, je veux parler de celles qui sont relatives à la détermination de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de tous les produits hydrocarbonés. Il n'en est pas qui intéresse à un plus haut point les sciences physiologiques, ni qui mérite par conséquent d'être étudiée avec plus de soin dans un travail entrepris exclusivement comme celui-ci dans le but d'applications physiologiques.

La formation des produits nitreux dans l'air atmosphérique commence lorsque le mélange oxhydrogène atteint la proportion de 450 à 500 pour 1000 d'air atmosphérique. Elle est dénoncée, dans les expériences cudiométriques proprement dites, par trois circonstances qui sont:

1º. Une perte de volume dans le gaz primitif au lieu

d'une simple disparition du mélange oxhydrogène introduit. Cette perte croît rapidement quand la proportion de ce dernier s'élève de 500 à 1000 de ce dernier mélange pour 1000 du gaz primitif; elle croît moins rapidement ensuite, sans doute, parce que l'accroissement de température suit une progression moins rapide que la proportion du mélange oxhydrogène (1).

2°. Une altération de la surface du mercure dans l'appareil à explosion, ou dans l'appareil mesureur si l'on y fait repasser le gaz avant que les produits nitreux aient été complétement absorbés par le mercure. La surface métallique s'irise d'abord, puis noircit, et se recouvre ensin d'une couche gris terne qui, jouant le rôle d'un vernis, ralentit ou arrête l'absorption des produits nitreux.

L'action des produits nitreux sur la surface mercurielle est lente et peut échapper à l'observation si la surface est humide ou terne et les produits peu abondants. Il m'est arrivé de ne la reconnaître qu'après vingt-quatre heures de séjour du résidu dans le tube mesureur.

3°. La saveur nitreuse du résidu; cette saveur est trèssensible lorsqu'on aspire le résidu pour remplir de mercure le tube mesureur, ainsi qu'il sera dit dans la partie de ce travail qui est consacrée à la description des appareils et des manœuvres.

La teinture de tournesol introduite dans le détonateur dénote la présence de produits acides dans le résidu, alors même qu'il n'y en existe encore que des traces assez faibles; mais le protosulfate de fer dans l'acide sulfurique offre un réactif d'une sensibilité bien supérieure, et qui permettrait même d'enlever les produits dont il s'agit d'un mélange où ils seraient associés à l'acide carbonique. Mais je regarde ce moyen comme inférieur soit pour l'exactitude,

<sup>(1)</sup> Voir note (h), page 56.

soit et surtout pour la facilité de son emploi à leur absorption immédiate par le mercure lui-même.

La perte de volume, ainsi qu'il résulte de ce qui précède, est le résultat de l'absorption des produits nitreux par le mercure. Ces produits se forment donc à l'état gazeux; ils s'absorbent ensuite en produisant à la surface du métal une pellicule d'azotate de mercure. On peut suivre les progrès de l'absorption par une diminution progressive du résidu, diminution qui se continue jusqu'à ce que l'absorption soit complète, ainsi qu'on peut s'en assurer en traitant le volume restant par la potasse.

Si l'on produit la détonation sur la potasse, de manière à absorber les produits nitreux immédiatement après l'explosion, et qu'on essaye de déterminer la nature d'après les proportions d'oxygène et d'azote absorbées, on trouve des résultats très-variables, parce que, sans nul doute, cette nature elle-même varie en raison de la température produite par la combustion. Toutefois je n'y ai jamais pu trouver aucune trace de protoxyde d'azote.

Nous voici arrivé à une question fort délicate, et qui découle immédiatement des faits qui précèdent. Quelle est la véritable proportion de gaz de la pile à employer pour la recherche de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone ou d'un produit hydrocarboné en faibles proportions dans un mélange d'oxygène et d'azote?

Cette proportion est comprise entre 250 et 400 ou 450 pour 1000 du mélange; au-dessus ou au-dessous, on n'obtiendrait que des déterminations sans exactitude. Dans la pratique, il importe de se rapprocher invariablement de la proportion de 1 à 3, intermédiaire aux précédentes.

Des deux genres d'erreurs que l'on peut commettre, suivant que la proportion du mélange combustible est au-dessous de 250 ou au-dessus de 400 pour 1000 de celui qui doit échapper à la combustion, le second est celui qui aurait les conséquences les plus fâcheuses au point de vue de

la physiologie, car il conduirait à admettre dans l'air normal ou vicié par une cause quelconque, des principes qui n'y existent réellement pas.

Supposons, en effet, que nous ayons introduit dans l'air 500 à 1000 pour 1000 de gaz de la pile, et que nous mesurions le résidu quelques instants après l'explosion, et alors par conséquent que la totalité ou une portion seulement des produits nitreux aura été absorbée, nous reconnaîtrons une première absorption. En traitant le résidu par la potasse, nous en trouverons, si la première n'a pas été complète; une seconde que nous attribuerons à l'acide carbonique. En les combinant l'une avec l'autre, suivant les règles connues, nous devrons conclure à l'existence de composés d'hydrogène et de carbone. C'est ainsi que, pendant longtemps, alors que je n'avais pas encore reconnu la véritable nature de cette double absorption, j'ai pu croire à l'existence de l'hydrogène et de l'hydrogène protocarboné dans l'air atmosphérique et dans les produits normaux ou morbides de la respiration.

Ces deux proportions, 250 et 400 pour 1000, ne s'appliquent d'ailleurs qu'au mélange oxhydrogène; elles devraient évidemment être changées pour tout autre mélange combustible et, en particulier, pour tous ceux où l'hydrogène serait remplacé par des principes carbonés, ou dans lesquels ces principes entreraient en proportion élevée.

En introduisant dans l'air atmosphérique des proportions d'hydrogène croissant successivement jusqu'à 418 pour 1000 de son volume, on observe la formation des produits nitreux longtemps avant que d'avoir atteint cette dernière proportion, la plus élevée de celles qui remplissent cette condition, que l'explosion ait lieu avec excès d'oxygène. Ce fait suffit pour prouver sans réplique que la proportion du mélange oxhydrogène ne pourrait s'élever sans inconvénient jusqu'à 800, 900 ou 1000 pour 1000, puisque la quantité la plus élevée de ce mélange que l'on

puisse former dans l'air atmosphérique avec son oxygène, ne s'élève qu'à 793 pour 1000 du résidu.

Une diminution dans la proportion de l'oxygène de l'air amène celle des produits nitreux, mais suivant une échelle beaucoup moins rapide. Tant que l'oxygène reste au-dessus de 100 pour 1000, cette diminution est à peine appréciable au milieu des variations dues au peu de comparabilité de quelques-unes des conditions de la combustion. Dans un air contenant 30 d'oxygène et 970 d'azote, la proportion des produits nitreux pour une même proportion de mélange oxhydrogène est réduite à peu près au tiers.

L'énergie de l'étincelle et la pression jouent, dans la formation des produits nitreux, le même rôle que dans la détermination des limites inférieures d'explosibilité.

## NOTES ET DESCRIPTIONS.

(a) Pipette à gaz.— Détonateur.— La pipette à deux boules que j'ai nommée pipette à gaz, se voit figurée Pl. I, fig. 1, 2, 7 et 10. Elle est montée sur un support en bois. Pour des volumes gazeux de 50 centimètres cubes et au-dessous, les deux boules A et B ont un diamètre de 50 à 53 millimètres, et une capacité de 70 à 75 centimètres cubes. ghikl est un tube capillaire de 1 millimètre de diamètre intérieur dont je désignerai la branche kl sous le nom de bec de la pipette. Les deux petites boules C et D ont 15 millimètres de diamètre et servent à empêcher qu'aucune bulle de gaz puisse être entraînée dans un sens ou dans l'autre à travers le tube capillaire cde dans les diverses manœuvres auxquelles la pipette doit être employée, et en particulier dans les secousses par lesquelles on doit accélérer l'action des absorbants et multiplier indéfiniment leurs surfaces.

Lorsque l'appareil est au repos, chargé de son réactif, et prêt à être employé pour l'absorption, fig. 1, le réactif est logé dans la partie supérieure de la boule B, et dans la portion ghii' du tube capillaire. mdm' et i'kl sont remplis de mercure, et le réactif se trouve mis ainsi à l'abri de toute action extérieure. Si l'absorbant

est doué d'une grande énergie, ou si le gaz à absorber n'est qu'en proportions très-faibles, la pipette, une fois chargée, peut servir pour plusieurs absorptions.

La manœuvre de cet instrument est tellement simple, qu'elle exige à peine une description. Supposons la mesure du mélange gazeux effectuée, comme à l'ordinaire, dans un tube gradué, sur la cuve à mercure; on prend la pipette chargée; on en introduit le bec dans le tube gradué, à travers le mercure de la cuve, et on aspire par l'orifice a. Le gaz passe dans la boule B en chassant la colonne mercurielle i'kl qui remplissait le bec et la seconde branche du tube capillaire. Ce passage effectué, le bec se remplit d'une nouvelle colonne de mercure qui fait équilibre au mercure soulevé dans la boule A; et la pipette peut être enlevée de la cuve à mercure, et maintenue au repos ou agitée indéfiniment sans aucune chance de perte pour le mélange gazeux contenu dans la boule B (1). Cette agitation est quelquefois inutile et peut être remplacée par un séjour plus ou moins prolongé du mélange gazeux dans la pipette; quelquesois, au contraire, elle constitue une partie essentielle de l'opération, et ne peut être suppléée par aucune autre manœuvre comme dans l'absorption de l'oxygène par les réactifs liquides employés à cet usage.

L'absorption terminée, on fait repasser le gaz dans le tube gradué par une manœuvre inverse de la première. On introduit le bec de la pipette dans le tube plein de mercure, et on soulève simultanément la pipette et le tube jusqu'à une certaine hauteur au-dessus de la surface de la cuve. Par suite d'un déplacement des niveaux relatifs, facile à concevoir, la colonne mm', fig. 2, chasse le gaz de la boule B, en poussant hors du bec de la pipette la colonne de mercure qui le remplit. On règle la sortie du gaz en manœuvrant le tube gradué convenablement, et l'on fait arriver le réactif jusqu'au sommet l' du bec de la pipette. Tout le gaz alors se trouve restitué au tube mesureur, et il ne reste plus qu'à plonger le bec dans la cuve, à l'y maintenir un instant pour que le mercure le remplisse de nouveau, et à retirer ensuite la

<sup>(1)</sup> La fig. 2 représente la pipette remplie par le gaz soumis à l'absorption, et retirée de la cuve à mercure; mdm' est le mercure, et r le réactif.

pipette pour procéder à une nouvelle mesure d'où se déduira le résultat de l'absorption.

Ce mode d'emploi des absorbants supprime toutes les causes d'erreur qui sont dues à leur introduction dans les tubes gradués, si les parois du tube sont humides, de manière que le mélange gazeux, à son retour, y reprenne la vapeur d'eau que le réactif a pu lui enlever. La détermination du principe absorbé pourra être faite dès lors avec toute la précision que les moyens de mesure comportent; mais pour des moyens de mesure très-précis, les tubes gradués ne doivent pas être humides, et la saturation du gaz, ainsi que la nécessité d'éviter tout contact entre le tube mesureur et un bec de pipette qui pourrait être souillé d'un réactif, exigent l'emploi d'une pipette spéciale que j'appellerai transvuseur, et qui est d'un usage fréquemment répété dans chaque analyse. Le transvaseur est entièrement rempli de mercure depuis m jusqu'en l, fig.1, mais les parois de la boule B sont humides. Son emploi apporte à l'opération précédemment décrite les modifications suivantes:

Le gaz étant mesuré, on le prend avec le transvaseur, et on le transporte dans une cloche sur la cuve à mercure. C'est dans cette cloche qu'on le reprend avec la pipette absorbante, et qu'on le fait repasser après l'absorption pour l'y reprendre avec le transvaseur, le saturer de vapeur d'eau par agitation au contact de ses parois humides, et le reporter enfin dans le tube gradué pour la seconde mesure.

On peut aussi saturer le gaz de vapeur d'eau en chauffant la boule B, mais ce mode de saturation n'offre, sur la simple agitation à froid, aucun avantage.

On pourrait craindre d'entraîner avec le bec de la pipette quelques bulles d'air adhérant à sa surface extérieure, et dont l'introduction ou la sortie altérerait le volume du gaz indépendamment de l'absorption. Cet inconvénient n'aura jamais lieu si l'on maintient parfaitement nets le bec de la pipette et la surface du mercure, et si l'on a le soin de ne manœuvrer jamais que par mouvements modérés et réguliers (1).

<sup>(1)</sup> En donnant au tube capillaire des dimensions et des courbures convenables, on pourra employer la pipette à gaz sur une cuve à mercure quel-

Une pipette à gaz, dont la boule B a des parois suffisamment épaisses, traversées par deux fils de platine, fig. 7, fournit un détonateur d'un emploi prompt et facile. Le bec du détonateur est plongé dans la cuve à mercure au moment de l'explosion, et le mercure est amené, par aspiration, à remplir entièrement le tube capillaire. On peut substituer à cet appareil, qui a l'inconvénient d'être très-fragile, un eudiomètre à mercure ordinaire où les gaz sont introduits et repris avec le transvaseur, comme dans la cloche dont il a été précédemment question.

(b) Mesure des gaz.— Je mesure les gaz sur le mercure, dans des tubes gradués, comme dans les procédés ordinaires d'analyse par les volumes. La portion supérieure du tube qu'occupe le gaz est enveloppée d'une masse d'eau considérable, tandis que sa partic inférieure et son orifice plongent dans le mercure. De cette manière, en même temps que la masse d'eau s'oppose à ce que le gaz éprouve aucune variation accidentelle de température pendant la durée d'une analyse, elle lui transmet, par l'intermédiaire du mercure, toutes les variations de pression résultant soit d'une variation dans la pression barométrique, soit d'un changement de son propre niveau. C'est de cette dernière circonstance qu'il sera-tiré parti pour la suppression des corrections par le régulateur.

Ces conditions sont remplies par les dispositions suivantes :

1°. Cuve à eau et à mercure. — ABB'A', fig. 8 et 10, est une

conque; mais j'en ai fait construire une, spécialement applicable à cet usage, et qui ne contient pas plus de 8 à 10 kilogrammes de mercure. Elle est représentée fig. 11 et 12.

Pour remplir de mercure les cloches et les ballons, je me sers d'une pipette particulière représentée fig. 3. Outre qu'elle permet d'opérer avec des vases d'une capacité très-considérable relativement à celle de la cuve, elle les remplit avec une très-grande exactitude et sans y laisser jamais une bulle de gaz adhérente aux parois. Il en est de même de la pipette à gaz, et cette circonstance, toute secondaire qu'elle est, contribue pour beaucoup à l'exactitude de la méthode d'analyse.

C'est la hauteur du tube gradué, et celle du bec de la pipette, plus haut seulement de 1 centimètre, qui déterminent les dimensions principales des différents appareils. J'emploie des tubes de 20 centimètres de hauteur; de plus hauts exigeraient un effort d'aspiration excessif; des tubes de 15 à 16 centimètres suffiraient dans la plupart des cas pour donner aux analyses toute la précision désirable, et ils rendraient toutes les manœuvres plus faciles.

cuve de 30 centimètres de hauteur, formée de quatre glaces assemblées par une cage en cuivre et reposant sur une plaque de fonte. Celle-ci est percée en BH, fig. 10, d'un orifice donnant sur une cuvette EFGH, qui fait saillie en avant de la cuve, et s'élève en EK à 5 centimètres au-dessus du fond. La plaque en fonte est portée sur quatre pieds, et rendue horizontale par des vis calantes.

On verse le mercure par l'orifice extérieur EE' de la cuvette, · jusqu'à ce qu'il s'élève de 1 centimètre au-dessus du fond BB' de la cuve; puis on remplit la cuve d'eau par l'ouverture AA' jusqu'aux trois quarts de sa hauteur. Le mercure, chargé de la masse d'eau, s'élève d'environ  $1 \frac{1}{2}$  centimètre en ab, dans l'orifice extérieur de la cuvette, et les niveaux des deux liquides s'établissent d'une manière permanente, comme dans la fig. 10. On met le tube gradué en place, en faisant reposer son orifice inférieur dans une petite cuiller en fer battu remplie de mercure, comme dans la fig. 4. Ainsi associés, la cuiller et le tube peuvent traverser la masse d'eau et parvenir jusqu'au mercure de la cuvette, sans que l'eau pénètre dans l'intérieur du tube : c'est cette manœuvre qui permet de n'employer jamais que des tubes privés d'humidité, et exempts de toute souillure, l'enlèvement, le lavage, la dessiccation par le papier joseph, et la réintroduction n'étant que l'affaire de quelques minutes.

Le tube est saisi par une pince en cuivre, fig. 4, qui permet de lire dans toute sa longueur, et de mesurer, par conséquent, jusqu'aux plus faibles volumes de gaz. La pince elle-même est portée par une tige reçue librement dans une noix N, fig. 10, où elle glisse très-librement tant qu'elle n'y est pas serrée par la vis O. Une potence, mise en mouvement dans le sens vertical par un engrenage P, permet de donner au tube la hauteur convenable dans l'intérieur de la cuve.

L'introduction du gaz dans le tube LL' se fait comme dans le tube gradué ou dans la cloche sur la cuve à mercure, au moyen d'un transvaseur dont on peut descendre la double branche ikl, fig. 1, par l'orifice EE', fig. 10, et dont le bec va chercher le tube en passant au-dessous de la glace AB. La mesure du gaz effectuée, on le reprend par une manœuvre toute pareille pour le soumettre aux réactions hors de l'appareil de mesure. Cette manœuvre

n'exige, de la part de l'opérateur, qu'un peu de dextérité. On dirige le tube L'L', par le moyen de la tige MLL', rendue libre, avec autant de facilité que lorsqu'on le tient immédiatement avec la main droite sur la cuve à mercure.

2°. Mesure. — Le tube porte, sur une de ses arêtes, une échelle divisée en parties égales. La lecture du volume se fait sur cette échelle à l'aide d'une lunette grossissant dix sois environ, et qui se meut sur un plan de glace rendu horizontal par le moyen de trois vis calantes, fig. 8.

L'oculaire de la lunette porte un oculaire micrométrique, Pl. I, fig. 9: son axe est horizontal. On amène, par le jeu de l'engrenage P, fig. 10, l'image du sommet du ménisque à tomber sur la ligne AA', fig. 9, qui partage le champ de l'oculaire en deux parties égales, puis on recule la lunette sur le plan horizontal pour lire le degré de l'échelle correspondant à cette même ligne AA'. Les divisions micrométriques de l'oculaire permettent de mesurer les fractions de division avec toute la précision possible.

Toutefois, pour que cette précision dans la mesure ne soit pas illusoire, et pour que les nombres qu'elle fournit soient réellement comparables, il faut remplir deux conditions, savoir:

- 1°. Donner à la colonne de mercure intérieure au tube une hauteur constamment la même au-dessus du mercure extérieur. C'est ce que l'on obtient en faisant précéder la lecture du volume par une petite manœuvre ayant pour objet de donner à la lunette elle-même une hauteur constante relativement à la surface mercurielle extérieure au tube. Cette manœuvre consiste à amener, en faisant jouer le pignon d'engrenage K, de la lunette, fig. 8, l'image de la surface mercurielle, dans l'oculaire, sur la ligne BB', ou sur la ligne CC', fig. 9, suivant que la lunette renverse ou redresse les images. Le déplacement horizontal de la lunette sur le plan II', fig. 8, permet de chercher la surface à droite et à gauche du tube, et la double image des corpuscules qui la recouvrent ne laisse aucun doute sur sa position, dans l'oculaire.
- 2°. Donner aux ménisques de mercure une hauteur constante. On y arrive par de légères secousses imprimées à la tige qui porte le tube, ou, plus sûrement encore, en formant le ménisque par un mouvement imprimé au tube au moyen de l'engrenage P,

fig. 10, de bas en haut ou de haut en bas, suivant que le ménisque tend à prendre une flèche trop haute ou trop basse.

En se conformant à ces diverses indications, on peut mesurer le volume gazeux qui remplit un tube cylindrique de 20 centimètres de hauteur et de 15 millimètres de diamètre, sans commettre une erreur de plus de \( \frac{1}{5000} \) sur le volume vrai, et si l'on substitue à ce tube le ballon de 50 centimètres cubes spécialement destiné à l'analyse de l'air, fig. 8 et 10, L, la précision de la mesure est plus que doublée. On peut alors, sans rien ajouter aux moyens ordinaires de la méthode, la soumettre à l'épreuve des déterminations les plus délicates, comme celle de l'acide carbonique de l'air normal, ou de quelques dix-millièmes d'oxygène introduits dans un gaz d'une composition connue.

(c) Régulateur. — Dans l'eau de la cuve est plongé l'instrument représenté fig. 5 et 6. C'est le régulateur, dont l'emploi supprime toute correction, par le calcul, relative à la température, à la pression barométrique et à la tension de la vapeur d'eau. L'instrument est porté sur une plaque de verre qui s'applique, au moyen de vis, contre l'une des glaces de la cuve, fig. 8.

La boule A, fig. 5, est pleine d'air jusqu'en a. Un tube capillaire part de sa partie inférieure, se recourbe en b, remonte, se recourbe en d, puis redescend pour se recourber encore en f, et se terminer dans le réservoir ouvert B(1). La partie abc de la boule A et du tube capillaire est remplie par une colonne d'eau distillée dont le sommet c, par ses déplacements, indique les variations de volume de l'air contenu dans la boule; le réservoir B et le tube capillaire, depuis ce réservoir jusqu'en e, sont également remplis d'eau, et en communication avec l'eau de la cuve par l'orifice ouvert du réservoir B: cde est occupé par une grande bulle d'air. Une échelle arbitraire, gravée sur la plaque de glace, permet de noter la position du sommet c, pris comme index, à un instant donné. La sensibilité de l'instrument dépend du volume de la boule A, du diamètre du tube capillaire et de la densité du liquide. Celui-ci étant de l'eau, ce dernier élément est

<sup>(1)</sup> Les fig. 5, 6 et 8 représentent ce réservoir fermé par un bouchon à l'émeri, comme lorsqu'on veut maintenir l'instrument au repos.

invariable, et impose une limite à la sensibilité de l'appareil; mais cette limite est placée si haut, qu'il est tout à fait inutile de se préoccuper des moyens, faciles à imaginer d'ailleurs, par lesquels on pourrait rendre cette sensibilité en quelque sorte illimitée (1).

L'emploi du régulateur consiste à ramener dans chaque mesure le gaz de la boule A à son volume primitif, en ramenant l'index c au point qu'il occupait sur l'échelle lors de la mesure initiale. On obtient ce résultat en faisant varier la hauteur, ou la température de l'eau de la cuve, ou l'une et l'autre si les variations de dilatation du gaz ont été très-considérables; mais ce dernier cas ne se présente que pour des mesures faites à de longs intervalles de temps. Dans les applications les plus ordinaires du régulateur, on n'opère qu'en faisant varier la pression; deux robinets R et R', fig. 10, dont l'un fait écouler l'eau de la cuve, tandis que l'autre, au contraire, y apporte l'eau d'un vase placé au-dessus, rendent cette opération très-facile. On peut encore, en laissant écouler l'eau lentement, mais d'une manière continue, par l'un d'eux, rendre le volume du gaz invariable pendant toute la durée d'une analyse.

Lorsque le gaz du régulateur est ramené à son volume initial, celui du tube gradué est ramené à sa dilatation initiale, et les volumes mesurés dans cette condition sont immédiatement comparables. Toutefois le régulateur doit remplir, relativement à sa position dans la cuve, certaines conditions que nous allons examiner maintenant.

Soient V et V' les volumes gazeux dans le tube gradué, aux températures t et t', sous les pressions barométriques p et p'; H et H' les hauteurs de l'eau dans la cuve évaluées en hauteurs de mercure; h la hauteur de la colonne mercurielle dans le tube, et h' la hauteur du niveau a de l'eau dans la boule A du régulateur, fig. 5 et 8, au-dessus du niveau du mercure, celle-ci évaluée en mercure; V. et V', les volumes V et V' ramenes à o degré de température et à 760 millimètres de pression; soit enfin a le coefficient de dilatation

<sup>(1)</sup> Cette sensibilité devient même un inconvénient quand l'atmosphère est agitée, à cause des variations continuelles qui en résultent dans la pression barométrique. Par de grands vents, l'index c, fig. 5, est dans un état d'oscillation continuelle qui rend impossible de pousser l'analyse à ses dernières limites d'exactitude.

des gaz (0,00367), nous avons:

$$V = V_0 \frac{760 (1 + at)}{p + H - h}$$

et

$$V' = V'_0 \frac{760(1 + at')}{p' + H' - h};$$

et, pour que les volumes V et V' soient proportionnels aux volumes V<sub>0</sub> et V'<sub>0</sub>, il faut que les deux facteurs  $\frac{760(1+at)}{p+H-h}$  et  $\frac{760(1+at')}{p'+H'-h}$  soient égaux, condition qui nous donne pour valeur de H',

$$H' = \frac{(p+H)(1+at')+ah(t-t')}{1+at}-p'.$$

D'un autre côté, si v et v' représentent les volumes du gaz de la boule A du régulateur dans les mêmes conditions où nous avons pris les volumes V et V', nous aurons :

$$v' = v \frac{(p + H - h')(1 + at')}{(p' + H' - h')(1 + at)},$$

équation qui donne, si l'on fait v = v',

$$H' = \frac{(1 + H)(1 + at') + ah'(t - t')}{1 + at} - p'.$$

En comparant cette seconde valeur de H' à la première, il est évident qu'elles ne peuvent être égales que si h = h'; ainsi la proportionnalité des volumes dans le tube et l'égalité des volumes dans le régulateur ne peuvent être obtenues simultanément, et par une même valeur de H', que si la hauteur du niveau a dans la boule A, fig. 5 et 8, évaluée en mercure, est égale à la hauteur de la colonne mercurielle dans le tube.

Ce qui précède suppose que les colonnes liquides c et c dans les deux branches du tube capillaire du régulateur, fig. 5, sont au même niveau; s'il en était autrement, le facteur h' serait remplacé dans la seconde valeur de H' par le facteur (h' + h''), h'' représentant la différence de niveau des deux colonnes liquides, et ce serait ce facteur (h' + h'') qui devrait être égal à h.

En appliquant à t' la même forme de raisonnement, nous ver-

rions que la même condition nous est imposée pour la correction par la température seule; mais elle disparaît, si l'on fait t=t', car alors les termes en h et en h' s'évanouissent dans la valeur de H'. Ainsi il n'y aurait aucune condition à remplir relativement à la position du régulateur dans la cuve, si l'on ramenait, pour chaque mesure, l'eau de la cuve à la température initiale.

Remarquons toutefois que ces conditions ne s'appliquent rigoureusément, dans la pratique, qu'aux cas où peuvent avoir lieu des variations considérables de température ou de pression barométrique, cas qui se réduisent presque exclusivement à ceux où les mesures doivent être faites à de longs intervalles de temps, comme d'un ou de plusieurs jours par exemple. Elles sont d'ailleurs faciles à remplir dans l'appareil par des dispositions de détail dont la description serait tout à fait en dehors du but que je me suis proposé en écrivant cette Notice.

(d) Jaugeage des tubes. — Le mode de jaugeage que j'ai adopté reposant, ainsi que je l'ai dit, sur une division du tube en parties d'égale hauteur, en sections de 1 millimètre de hauteur par exemple, le seul point dont je doive m'occuper ici c'est la construction de la Table des corrections, au moyen de laquelle les nombres donnés immédiatement par la lecture des divisions de l'échelle qui correspondent au sommet du ménisque, sont transformés en volumes gazeux vrais pour chaque mesure.

Je pourrais employer des pesées de mercure en me conformant aux méthodes généralement suivies; mais ce procédé, de quelque manière qu'on l'applique, exige, pour donner des résultats d'une grande précision, des opérations très-longues, et des corrections de température extrêmement minutieuses. J'ai préféré une méthode indirecte, mais qui a l'avantage d'être beaucoup plus prompte, et surtout de reposer sur des mesures de gaz faites avec toute la précision que comportent les moyens précédemment décrits, et dans des conditions physiques identiques avec celles de l'analyse eudiométrique elle-même.

Soit à jauger un tube portant une échelle divisée en 250 parties. Nous le remplirons d'air (1); nous ramènerons, par quelques

<sup>(1)</sup> Comme on dispose de la pression et de la température, il est toujours facile d'obtenir exactement, dans le tube, tel volume d'air que l'on

secousses, le ménisque de mercure à la hauteur normale, nous lirons sur l'échelle le nombre de divisions et de dixièmes de division correspondant au sommet du ménisque ou volume apparent; nous prendrons enfin le degré auquel correspond l'index du régulateur.

Soit donc:

	volums apparent en dixièmes.	HAUTEURS du ménisque.	DEGRÉ du régulateur.
Gaz total	2500	24	37
Prenons deux transvaseurs A et B; avec A, enlevons aussi approximativement que possible la moitié du gaz, et soit le			
reste égal à	1253	24	37
Enlevons ce reste avec B, et mesurons à son tour le gaz de A, égal à	1228	24	37

Le volume total peut être représenté par un nombre quelconque. Adoptons le nombre 2525, en faisant figurer +25 dans la Table comme correction correspondant au degré 2500 du tube gradué (1). Soient maintenant x et x' les corrections qui correspondent aux degrés 1253 et 1228, il est évident que nous devons avoir

$$1253 + 1228 + x + x' = 2525$$

et

$$\frac{1253+1228}{2}+\frac{x+x'}{2}=\frac{2525}{2},$$

veut, en introduisant d'abord ce volume d'air approximativement, et l'augmentant ou le diminuant par une variation convenable de l'un ou de l'autre de ces deux éléments ou de tous les deux à la fois. Mais, ici comme dans les analyses, ce sont surtout les variations de pression qu'il convient d'employer, si l'on veut atteindre les dernières limites de l'exactitude.

(1) Ce premier nombre de correction n'est pas inutile, comme on serait tenté de le croire; car c'est en le choisissant convenablement qu'on obtiendra pour les degrés inférieurs de l'échelle les nombres de correction les plus faibles et positifs dans toute l'étendue du tube au moins, où doivent s'effectuer la plus grande partie des mesures.

 $\frac{x+x'}{2}$  sera le nombre de correction de  $\frac{1253+1228}{2}$  ou 1240,50.

Le nombre déduit de l'équation précédente est 22; 1240,50 est le degré de l'échelle qui correspond au demi-volume du tube et qui a pour nombre de correction 22; 1240,50 + 22 est la moitié de 2500 + 25, comme le volume gazeux correspondant à 1240,50 est la moitié de celui qui correspond à 2500.

En remplissant le tube jusqu'au degré 1240,50 et opérant comme on l'a fait pour le degré 2500, on déterminera la correction correspondant au quart du volume total; puis on déterminera la correction du huitième en partant du quart; les trois corrections donneront celles des  $\frac{3}{8}$ ,  $\frac{5}{8}$ ,  $\frac{3}{4}$  et  $\frac{7}{8}$ ; la correction cherchée sera l'excès du volume vrai sur le volume apparent, c'est-àdire du volume calculé avec les corrections déjà trouvées sur le degré de l'échelle correspondant à la somme de deux volumes introduits.

En prenant pour abscisses les degrés de l'échelle, et pour ordonnées les corrections correspondantes, on obtient une courbe qui représente la Table des corrections sous la forme la plus favorable pour la pratique. Les huit points que nous venons de mentionner suffisent d'ailleurs pour la construire avec teute l'exactitude possible, si le tube a été choisi avec soin, et il ne faut pas plus de quatre à cinq heures pour jauger un tube, même en répétant chaque opération autant de sois que la précision des déterminations l'exige.

Voulant comparer cette méthode à celle des pesées mercurielles, je les ai employées conjointement au jaugeage d'un tube et d'un ballon gradué, dont je me suis servi depuis pour mes analyses. Pour le jaugeage par les pesées, le tube et le ballon étaient maintenus renversés et verticaux, à l'abri de toute variation accidentelle de température, et le mercure y était versé sans leur faire subir aucun déplacement, à l'aide d'un vase que l'on pesait après chaque introduction nouvelle. En assignant pour valeur au ménisque concave 1 du cylindre de même hauteur (1), j'ai trouvé

<sup>(1)</sup> C'est à très-peu près le rapport donné par M. Danger pour les tubes de 12 à 15 millimètres de diamètre, dans le travail encore inédit dont il a communiqué les principaux résultats à l'Académie des Sciences. (Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome XXVII, page 381.)

des nombres parfaitement concordants par les deux méthodes.

(e) Description d'une analyse d'air. — Les pipettes étant chargées de leurs réactifs convenablement renouvelés, et ceux-ci ayant été, si leur nature et la précision des analyses l'exigent, saturés par une agitation préalable, chacun avec le gaz qui doit former le résidu de son action absorbante, on renverse sur la cuve le flacon qui contient l'air, on le débouche, et on remplit un premier transvaseur exclusivement consacré à cet usage, et qui ne peut, par conséquent, être souillé d'aucun réactif.

Avec ce premier transvaseur, on remplit le tube mesureur; on fait la première mesure en notant, comme il a été dit, la flèche du ménisque et le degré du régulateur.

Détermination de l'acide carbonique. — Le gaz est repris dans le tube gradué, après la mesure, avec un second transvaseur. On le transporte dans une petite cloche, sur la cuve à mercure, et on l'y reprend avec la pipette à potasse. On agite légèrement pendant quelques instants, et on reporte le résidu dans la cloche. On fait arriver le réactif jusqu'au sommet du bec, en évitant avec soin de souiller le mercure ou les parois de la cloche. Le résidu est repris enfin avec le second transvaseur, saturé par agitation, et introduit dans le mesureur pour la seconde mesure. Celle-ci a lieu après que le ménisque et l'index du régulateur ont été ramenés à leur hauteur initiale. Le nombre qu'elle fournit, soustrait de celui qu'a fourni la première mesure, après qu'ils ont subi l'un et l'autre la correction de jaugeage, donne l'acide carbonique du mélange.

Détermination de l'oxygène. 1°. Pur détonation. — Je n'ai rien à ajouter, touchant ce mode de détermination, à ce que j'ai dit précédemment du détonateur et de son usage. Si le mélange contenait assez peu d'oxygène pour qu'on dût recourir au gaz de la pile, il faudrait tenir compte de l'impureté de ce gaz au moyen d'une correction que l'on obtiendrait en en faisant détoner une seconde fois la même quantité avec le résidu de la première détonation. L'erreur que l'on commettrait sans cette précaution serait de cinq à dix dix-millièmes avec une proportion de gaz de la pile égale à la moitie du gaz initial.

2º. Par absorption. — Le dosage de l'oxygène par le proto-

chlorure de cuivre exige trois pipettes que le gaz doit traverser l'une après l'autre.

La première contient, pour l'analyse de 30 à 50 centimètres cubes d'air ordinaire, 2 à 3 centimètres cubes de la dissolution ammoniacale saturée de protochlorure de cuivre; la deuxième, 1 centimètre cube de la même dissolution; la troisième, 1 centimètre cube d'acide sulfurique étendu de deux à trois fois son volume d'eau.

Le gaz doit être agité deux à trois minutes dans la première, cinq à six minutes dans la deuxième; quelques secondes d'agitation avec la dissolution acide suffisent pour le dépouiller du gaz ammoniac qu'il a entraîné dans son contact avec la dissolution ammoniacale. Avant de le faire repasser de la troisième pipette dans la cloche, il faut laver celle-ci avec de l'eau acidulée, pour enlever le gaz ammoniac que le gaz y a laissé en la traversant deux fois. Le gaz repris dans la cloche avec le transvaseur est saturé et reporté dans le tube gradué pour y être mesuré de nouveau. L'ensemble de ces opérations a duré un quart d'heure, et si l'on reprend le résidu pour le traiter comme le gaz lui-même, son passage à travers les trois pipettes ne lui fait éprouver aucune nouvelle perte de volume.

L'absorption de l'oxygène est tellement rapide dans la première pipette, que le réactif de la seconde ne bleuit point d'une manière sensible. On serait porté à admettre, d'après cela, que la seconde pipette peut être rejetée comme une complication inutile, mais il n'en est rien. Outre qu'elle offre une garantie de l'intégrité de l'absorption, elle intervient en réalité dans l'absorption ellemème pour une part peut-être absolument nécessaire. Après trois minutes d'agitation dans la première pipette, l'air atmosphérique n'a pas-perdu plus de 20,50 à 20,70 pour 100 d'oxygène. Arrivée à ces nombres, l'absorption ne s'élève plus que très-lentement, et il est permis de douter qu'elle atteignît la proportion totale de l'oxygène, même par l'agitation ou le séjour le plus prolongé, à moins que la pipette ne contînt un volume du réactif trop considérable.

Par un simple contact au repos, le réactif qui nous occupe n'absorbe l'oxygène mêlé à un autre gaz qu'avec une lenteur extrême et d'une manière très-incomplète. Comme, en outre, il dissout l'azote en proportion assez notable, on ne peut employer ce mode d'action ni pour la détermination même de l'oxygène, ni comme moyen de vérification.

En traitant immédiatement l'air expiré par le réactif qui nous occupe, on obtient la somme de l'oxygène et de l'acide carbonique.

Détermination de l'hydrogène. — Je vais traiter ce point avec détails, non-seulement à cause de l'intérêt particulier qu'il offre en eudiométrie, toutes les règles relatives à la recherche de l'hydrogène s'appliquant à celle d'un assez grand nombre de produits, mais spécialement en vue des travaux ultérieurs que je compte publier sur la respiration, et dont le travail que je publie aujour-d'hui n'a été qu'une préparation. Une idée que je crois nouvelle, et dont j'espère avoir tiré assez heureusement parti pour les recherches que je viens de faire sur la composition des gaz expirés dans le choléra, a introduit dans ces recherches la détermination de l'hydrogène avec le même degré d'importance que celle de l'oxygène et de l'acide carbonique eux-mêmes.

On sait toute la difficulté qu'il y a à recueillir les produits de la respiration dans leur intégrité. Cette difficulté est telle, que l'on n'a encore sur leur véritable composition que des données très-vagues, et que les auteurs qui, comme MM. Andral et Gavarret, ont voulu obtenir relativement à la respiration des résultats plus précis, se sont crus obligés de s'attacher exclusivement à déterminer la quantité absolue d'acide carbonique produite dans un temps donné. J'ai imaginé de faire arriver les gaz expirés dans des flacons d'une capacité suffisante, comme de 1 litre, préalablement remplis d'hydrogène sec. Puis, l'expérience m'ayant bientôt montré que l'hydrogène était entièrement expulsé après un temps beaucoup plus court qu'on n'eût été généralement disposé à le croire, j'ai pu substituer à l'hydrogène l'air atmosphérique lui-même dans quelques cas spéciaux, comme ceux où j'ai eu à rechercher si les produits de la respiration recueillis immédiatement ne contiendraient pas de l'hydrogène ou des principes hydrocarbonés.

Ainsi, l'étude que j'ai faite des produits de la respiration s'est trouvée ramenée, sauf quelques exceptions, à l'analyse de mélanges d'oxygène, d'acide carbonique, d'azote et d'hydrogène. Or, cette analyse elle-même m'a présenté deux cas bien distincts, quant à la marche des opérations.

Le premier est celui où l'hydrogène est en proportions très-faibles. C'est le plus ordinaire; il a lieu toutes les fois que la respiration s'est faite avec régularité pendant trente secondes ou davantage. L'acide carbonique déterminé, j'essaye l'explosion immédiatement. Si elle n'a pas lieu, j'introduis 25 pour 100 du gaz de la pile et j'enslamme le mélange. Les deux tiers de l'absorption représentent l'hydrogène. Un nouveau traitement par la potasse me fait reconnaître si l'explosion n'aurait pas produit d'acide carbonique, auquel cas, l'hydrogène que j'ai employé étant pur, les produits respiratoires contiendraient de l'oxyde de carbone ou quelque principe hydrocarboné. Je n'en ai jamais rencontré, et je me crois aujourd'hui autorisé à affirmer que les gaz expirés n'en contiennent pas de traces appréciables, du moins dans les circonstances où je les ai étudiés. Reste à déterminer l'oxygène, ce que je fais par explosion, tant à cause du plus de promptitude que je trouve dans ce mode d'opération, que dans le but de mettre mes résultats à l'abri des objections que l'on est généralement porté à faire contre les absorbants.

On peut avoir à employer le gaz de la pile pour l'oxygène comme pour l'hydrogène, mais il est à remarquer que les deux erreurs auxquelles ce double emploi peut donner lieu, portent l'une et l'autre sur l'oxygène. On devra donc les corriger simultanément, si la précision des opérations l'exige, en déterminant le résidu que laisse, en brûlant, une quantité de gaz de la pile égale à la somme des deux quantités que l'on a employées séparément.

D'ailleurs toute explosion dans laquelle l'absorption ne s'élèverait pas au-dessus des limites relatives de combustion partielle devrait être vérifiée par une explosion d'épreuve avec le gaz de la pile. Ces limites peuvent être fixées à 25 pour 100 du résidu dans la première explosion, où le résidu est formé d'oxygène et d'azote, et à 40 pour 100 dans la seconde, à cause de la présence de l'hydrogène (1). D'ailleurs il va sans dire que ces combustions d'épreuve

<sup>(1)</sup> Voir plus loin les tableaux d'expériences sur les mélanges explosifs, et en particulier les tableaux nos II, IV et V.

devraient être comprises dans la correction relative à l'oxygène comme les combustions de détermination elles-mêmes (1).

Je comprends dans le second cas les mélanges où l'hydrogène est en proportion élevée ou tout à fait inconnue. Je détermine l'oxygène par absorption après l'acide carbonique. Le résidu est un mélange d'hydrogène et d'azote; et, quand l'analyse a pour objet l'air expiré, je puis calculer approximativement la proportion des deux gaz d'après les quantités d'acide carbonique et d'oxygène trouvées, sachant que la somme de ces deux gaz s'élève toujours à environ 0,205 des produits de la respiration. La connaissance de l'hydrogène m'évite tout tâtonnement relatif à l'oxygène à introduire dans l'opération suivante; si je n'ai pas cette connaissance, j'introduis une quantité d'oxygène égale ou un peu supérieure à la moitié du volume du gaz restant, mais je n'opère que par explosions successives, en n'introduisant à la fois, dans le détonateur, après avoir mesuré exactement l'oxygène, que des proportions de ce gaz successivement décroissantes et égales à 10 ou 15 pour 100 du résidu, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'explosion. La dernière explosion devra toujours être vérifiée avec le gaz de la pile.

Si les analyses faites par ce procédé doivent être comparées à d'autres où l'on n'ait pas fait intervenir l'absorption de l'oxygène, il sera bon de les vérifier en ne se servant que de l'explosion; cette vérification sera rendue facile par la connaissance au moins trèsapprochée que l'on aura de la composition du mélange après l'opération précédente.

Je n'ai trouvé rien de mieux que la marche que je viens de décrire pour déterminer l'hydrogène exactement, à peu près sans tâtonnements, et surtout sans aucun des mécomptes et des erreurs auxquels on se trouve presque inévitablement exposé par la nécessité de maintenir la proportion du mélange explosif, inférieure à 40 ou 45 pour 100 du résidu quand l'oxygène est en excès. Toute apparition de produits nitreux rendrait évidemment l'analyse nulle.

<sup>(1)</sup> Je ne sais s'il est besoin de faire observer que toutes les mesures relatives au gaz de la pile ne sont qu'approximatives, et faites simplement dans un tube gradué sur la cuve à mercure.

(f) Expériences sur les mélanges explosifs. — Pour rendre mes résultats plus comparables, j'ai opéré constamment en introduisant le gaz de la pile dans les gaz simples ou composés dont j'ai voulu étudier les diverses influences. Les tableaux nos II, IV et V montrent le résidu que ce gaz laisse, après la combustion, en l'absence de l'oxygène.

Je n'ai pu employer pour obtenir des étincelles électriques, et les rendre comparables, rien de mieux qu'un bon électrophore maintenu dans une pièce très-sèche. Je le chargeais au commencement de chaque série d'expériences, de manière à en obtenir des étincelles de 10 à 12 millimètres, ou de 30 à 40 millimètres, en lui présentant une même sphère de cuivre. Ce sont les décharges obtenues avec ces deux degrés de tension électrique que j'ai appelées étincelles faibles et étincelles fortes. Une bouteille de Leyde de 300 centimètres cubes, chargée à saturation avec les étincelles fortes, m'a fourni un troisième degré d'énergie supérieur aux deux autres (1).

Le détonateur que j'ai décrit se prêterait mal à des expériences dans lesquelles la pression devrait être mesurée avec précision; mais j'ai pu y obtenir facilement trois pressions assez comparables pour que je n'aie pas dû négliger cette condition physique, bien qu'intéressant moins mes procédés que d'autres où elle serait trèsvariable.

Dans les circonstances ordinaires, et lorsqu'on opère d'après les indications données page 31, la pression, au moment de l'explosion, diffère très-peu de la pression atmosphérique elle-même. Si, après avoir rempli le tube capillaire de mercure par aspiration, on bouche le bec du détonateur avec un peu de cire, et qu'on attende, avant de faire passer l'étincelle, que l'équilibre des diverses colonnes de mercure se soit rétabli, la pression sera égale à la pression barométrique, plus la colonne mm', fig. 7, c'est-à-dire

<sup>(1)</sup> M. Masson, dans un travail encore inédit, a étudié avec des moyens d'une très-grande précision l'influence exercée par la tension électrique des étincelles sur l'explosibilité des mélanges D'après ce qu'il a bien voulu m'en communiquer, j'ai eu la satisfaction de trouver mes résultats sur ce point entièrement d'accord avec les siens.

à 860 millimètres environ. Enfin on obtient une pression à peu près égale à la moitié de celle-ci, en adaptant à l'orifice a, fig. 7, du détonateur un robinet que l'on ferme après une très-forte aspiration, et renversant le détonateur de manière à diminuer la pression de toute la hauteur de la colonne mm'. Une colonne d'air de 1 décimètre de longueur dont on a ménagé l'introduction dans le bec du détonateur avant de le fermer avec la boulette de cire, permet de comparer les deux pressions avec une exactitude de 1 ou 2 centimètres. Je ne crois pas qu'il en faille davantage quand on ne se propose que de reconnaître l'existence et le sens d'une influence de la pression sur les divers phénomènes de la combustion eudiométrique.

Les diverses combustions qui font l'objet des tableaux suivants ont été faites généralement avec des quantités de mélanges formées de 25 centimètres cubes du gaz principal, plus la proportion indiquée de gaz de la pile. C'est seulement lorsque le détonateur n'aurait pas pu contenir la totalité du mélange, c'est-à-dire lorsque celui-ci se serait élevé à plus de 50 à 60 centimètres cubes, que l'on a employé des quantités moindres. D'ailleurs je me suis assuré que les divers phénomènes se passent sans différences appréciables dans des volumes très-différents de mélanges explosifs, ce que j'attribue principalement à la forme sphérique du détonateur lui-même.

(47)

Tableau nº I. --- Gaz de la pile et oxygène.

	_					
•	983- -	Witaber détoment	PROTO- TION TION 1900 - 1000 de total.	nose n'aspessor et circonstances qui l'ont accompag	hý fölvr	GHERRYSTIUS
_				Value and Catholic Planes A		
1	1000	210,00	172,00	Étincelle faible. Flamme à		
				peine visible		Explosion a la pre- mière étincelle
2	1000	190,00		Idem		
3	1000	182,60		Étine, faible. Flamme invis.	1000,00	1 dem
4	1000	165,00		Idem	1004,00	(dem
5	1000	165,00		Étincelle forte	1000,00	Lilem
5	1000	165,00		Inflammat. par la bouteille.	1000,000	ldem.
7	1000	142,00	, ,	Étine, faible Pas de flamme.	1030,00	idem -
耳	1000	141,00	123,5	Bouteille chargée avec étin-		
- 1				celles faibles	1024,50	idem
미	1000	142,00	124,5	Bouteille chargee avec étin		
	- 1			celles fortes	1020,50	ldem
기	1000	116,00		Étincelle faible	1062,50	1dem
- 1	1000	116,00	104,0	Bouteille chargés avec étin-		
	-			celles faibles	10/2,00	Idem
-	1000	111,00	100,0	Etincelle faible. Pas d'explos	"	"
٠ [	PF	et .	м	Stincelle forte	1064,50	ldem
- 1	1000	98,50	89,50	Étine. (aible. Pas d'explosion	**	**
1	93	17	W	Bouteille chargee avec étin-		
				celles faibles	1066,50	"
i	1000	96,00	88,o	Étincelle forte	1071,00	Explor, a la deuxième, étincelle
,	1000	97,00	89,0	Bonteille chargée avec étin-		
			'	celles fortes	ro63,00	Explosion a la pre- mière étierelle
3	1000	81,00	75,0	Étino fortes. Pas d'explos	N	P1
*	"	"	m	Bouteille chargée avec étin-		
				celles fortes	1068,50	Explosion à la troi-
7	1000	72,00	67,0	Pas d'explosion par aucun moyen. Le gaz mesuré après 10 étincelles de la bouteille a pour volume, exactement 1072.		sièmo álinee))o ses- loment
_	1	I			<u> </u>	

(48)
Tableau nº II. — Gaz de la pile et azote.

N**.	AZOTE.	GAZ de la pile.	GAZ de la pile pour 1000 du mélange total.	mode d'explosion et circonstances qui l'ont accompagnée.	RÉSIDU.	observations.
1	1000	500	333	Étincelle faible. Explosion à la première étincelle	1	
2	1000	400	286	Étincelle faible. Explosion à la première étincelle	1	
3	1000	300	231	Étincelle faible. Pas d'explos.	"	
"	"	"	"	Étincelle forte. Explosion à la deuxième étincelle	1	
4	1000	271	213	Étincelle forte. Pas d'explosion,	"	
"	"	"		Bouteille chargée avec étincelles faibles. Explosion à la première étincelle		
5	1000	250	200	Bouteille chargée avec étincelles faibles. Pas d'explosion	1	
"	"	,	"	Bouteille chargée avec étin- celles fortes. Explosion à la septième étincelle		
6	1000	246	197	Bouteille chargée avec étin- celles fortes. Pas d'explosion.	3	
n	"	"	"	Bouteille plus fortement char- gée. Explosion à la neuvième étincelle		
7	1000	230	187	Pas d'explosion, par la bou- teille aussi fortement char- gée que possible.		

(49)
Tableau nº III. — Gaz de la pile et hydrogène.

	HYDRO- CÈSE.	GAZ de la pile.	PROPOR- TION POUR 1000 du mélange total.	mons d'explosion et phénomènes qui l'ont accompagnée.	r <b>ás</b> idy.	OBSERVATIONS
	1000	1000	500	Etincelles faibles. Belle flamme violette		Explosion à la pre- mière étincelle.
	1000	500	333	Étincelles faibles. Flamme à peine visible		Explosion très-diffi- cilement obtenue.
•	1000	484	327	Étincelles faibles. Flamme à peine visible	1003,00	Idem.
٠	1000	457	315	Etincelles faibles. Pas d'explosion	H	"
•	"	,,		Étincelle forte	1002,00	Après plusieurs étin- celles.
1	1000	426	298	Étincelle forte	1202,50	Explosion difficile - ment obtenue.
;	1000	392	282	Étincelle forte. Pas d'explosion.	,,	"
•	n	#	•	Avec la bouteille	1001,50	A la première étin: celle.
,	1000	340	254	Étinc. fortes. Pas d'explosion	"	"
	n	~	"	Bouteille	1002,00	A la deuxième étin- celle.
	1000	300	231	Pas d'explosion, par aucun moyen. Gaz, après 10 étin- celles de la bouteille = 1300.		•

Tableau nº IV. — Gaz de la pile et mélange de 4 d'azote pour 1 d' drogène (\*).

N**.	mélange d'azote et d'hydro- gène.	GAZ de la pile.	oxhydro - gène pour 1000 du mélange total.	MODE D'EXPLOSION et circonstances qui l'ont accompagnée.	R <b>É</b> SIDU.	OBSERVATIONS
1	1000	1000	500	Explos. dès la première étinc.	1004,50	Étincelles faibl
2	1000	, <b>60</b> 0	375	Idem	1002,50	īd.
3	1000	500	333	Après plusieurs étincelles	1002,50	Id.
4	1000	<b>45</b> 0	310	Idem	1004,00	Id.
5	1000	400	286	Pression ordin. Pas d'explosion.	<b>#</b>	Id.
"	, ,	"	,,	Pression de 860 millimètres	1019,50	ld.
6	1000	35o	258	Explosion impossible	"	ld.
	<b> </b>					
7**	1000	2000	666	Flamme excessivem. brillante.	1008,00	Id.
8	1000	4000	800	Idem	1017,00	Iđ.
9	1000	12500	926	Idem	1052,00	Id.
	ì					

<sup>(\*)</sup> Cette composition est celle du résidu de la combustion dans l'air vicio à la limite d'explosibilité, lorsque, pour déterminer son oxygène, on y a introdu la moitié de son volume d'hydrogène. En comparant les nombres de ce tableau ceux des tableaux nos II et III, on verra que, à moins de solliciter l'explosion pe des moyens d'une très-grande énergie, la détermination de l'oxygène par con bustion ne peut plus se saire sans l'emploi du gaz de la pile, dès que l'oxygène e au-dessous de 9 ou 10 pour 100 dans l'air.

<sup>(\*\*)</sup> Les expériences 7, 8 et 9 ont eu pour objet de rechercher si des proportion très-élevées de mélange oxhydrogène ne déterminent pas une formation d'amm niaque dans un mélange d'azote et d'hydrogène.

1 nº V.— Gaz de la pile et air atmosphérique. — Limites inférieures d'explosibilité.

aik.	caz de la pile.	de la pile pour 1000 du mélange total.	MODE D'EXPLOSION et oficeonstances qui l'ont accompagnée.	RÉSIDU.	ORSER VATIONS
1000	300	331	Étinc. faibles. Flamme visible	1000,0)	
1000	250	200	Id. Flamme à peine vis.	1000,00	
1000	225	184	Id. Flamme invisible	1000,00	
1000	200	166	Id. Id	1000,50	
1000	195	163	Id. Id	1000,00	
1000	195	163	Id. Id		
1000	190	160	Id. Id	1	i
1000	190	160	Id. Id		1
1000	175	152	<i>Id. Id.</i>	1	
1000	157	136	Id. 1d		
1000	145	126	Id. Id	1041,00	
1000	140	123	Id. Id		•
1000	130	115	Pas d'explosion à la pression ordi-		
		1	naire	,,	
"	"	"	Explos. sous la pression de 860mm.	1076,00	
1000	125	111	Pas d'explosion à la pression ordi-		
	}		naire	"	
**	"	"	Explosion à la pression de 860mm.	•	
1000	120	107	Pas d'explosion à la pression ordi-		
			naire	ş .	
77	"	W	Explosion très-dissicilement obte-	l .	
			nue à la pression de 860 millim.	••	
1000	100	92	Plus d'explosion avec l'étincelle	1	
			faible		
n	"	"	Étincelles fortes	1079,00	
1000	100	92	Bouteille de Leyde	1065,50	étincelle. Explosion à la 1 <sup>re</sup> décharge.
1000	90	82	Étincelles fortes. Pas d'explosion	"	i decuarge.
,,	"	"	Bouteille	1 -	Explosion à la
1000	86	79	Bouteille. Plus d'explosion à la pres-	1	3° décharge.
	1		sion ordinaire	"	
<b>89</b>	"	1/	Explosion à la pression de 860mm		
1000	75	70	Plus d'explosion par aucun moyen.	"	
**	"	"	Gaz, après 10 étincelles = 1075.	1	

Tableau nº VI. — Gas de la pile et air atmosphérique. — Formatic produits nitreux.

Nº.	Alk atmo- sphé- rique	car do la plie.	daz do la plie pour 1000 du mélange total	nose deretalion  et  circonstances qui l'obt accompagnée	異常多印亚	OBNĀR VĀT[09
			i —			
1	1000	400	286	Flamme violette	999,50	
2	1000	400	286	Id	1000,00	
3	1000	442	306	Flamme jaune (1)	998,00	Mercure altéré )
4	1000	453	312	1d	998,50	domein.
5	1000	481	3a5	Flamme janne vive (mesure im-		
				mediate)	1000,00	La surface du m est très-brillar
.14	117	oji	Ŋ	Après cinq minutes de repos		
				dans le tube	age and	La agrícco s'iris
H	10	- 11	93	A près une demi-beure de repos.	4377	La surface est n
P*	- 17	. At	er	Residu traité par la potasse (2).	996,50	
-6	1000	504	335	Famme jaune	997,50	
7	1000		371	Flamme jaune vive	991,50	
-8	1000	691	409	Id.,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	982,25	
9	1000	750	j28	Id	981,00	
10	1000	შ82	468	Flamme jaune très-vive	966,50	
1.1	1000	900	473	Id	7 01	
13	1	1000	500	Id	970,50	
13		1000	วักษ	Id	965,00	(3)
14		1000	500	ld	961,50	}
15	· '	1500	600	Id	962,00	
10	1	2000	666	14	958,50	
17		2500	713	1d	954,00	
18		3000	7.00	Id	1,51,00	
19	[	1000	800	Id.,	948,50	
20	0000	5000	833	1d	945,50	

<sup>1)</sup> Le changement de teinte de la flamme fournirait peut-être un indice utile de la formati produits nitrenz

<sup>(2)</sup> l'aurais des détails musiques à donner relativement aux explosions soivantes. Dans toutes surption s'est faits progressivement, et. à motos d'une agitation prolongée avec le mercure, être terminée completement que par le potasse

<sup>3 (</sup>es trais resultats el différents n'ont pas été obtains comparativement Le premier corres une étincelle très-faible, mais je n'el tropvé dans mes notes accune indication de ce genre, p ment sux deux sutres

Tableau nº VII. — Influence de la pression sur les limites d'explosibilité e sur la proportion du résidu dans les combustions incomplètes. — Gaz de la pile et oxygène.

OXYGENE	GAZ de la pile.	PRESSION.	MODE D'EXPLOSION et circonstances qui l'ont accompaguée.	nésidi .	OBSERVATIONS.
1000	107	466 865	Pas d'explosion		Étincelles faibles. ld.
1000	112	472 865	Pas d'explosion		ld. ld.
1000	120	478 865	Explosion à la 3° étincelle  Explosion dès la 1° étincelle		ld. ld.
1000	125	476 865	Explosion dès la 1 <sup>re</sup> étincelle .		ld. ld.
1000		469 865 ·	Explosion dès la 1 <sup>re</sup> etincelle .  Id	1070,00 1050,50	ld. Id.

Tableau nº VIII. — Influence de la pression sur la formation des produits nitreux. Gaz de la pile et air.

AIR.	GAZ de la pile.	PRESSION.	mode d'explosion et circonstances qui l'ont accompagnée.	RÉSIDU.	OBSERVATIONS.
1000	1000	47 <sup>5</sup> 865	•	974,50 962,50	Étincelle faible. Id.

(g) Si l'on prend les expériences de MM. Gay-Lussac et de Humboldt (1), et que pour les rendre plus comparables à celles qui précèdent, on calcule les résidus d'explosion pour 1000 du gaz principal, d'après les absorptions qu'ils ont observées, on trouve pour la combustion dans l'oxygène les nombres suivants :

	oxy <b>jène</b> .	mélange détonant p. 1000 du gaz total.	RÉSIDU.
Première expérience	1000	500	1027,00
Deuxième expérience	1000	375	1027,00
Troisième expérience	1000	214	1027,00
Quatrième expérience	1000	150	1027,00
Cinquième expérience	1000	143	1091,50
Sixième expérience	1000	136	1100,00
Septième expérience	<b>F000</b>	125	1109,00
Huitième expérience	1000	100	1101,00
Neuvième expérience	1000	94	Pas d'explos.

Les quatre premières expériences signalent dans le résidu un excès constant pour des proportions où l'absorption du mélange oxhydrogène aurait dû être complète (tableau n° V), et cet excès s'élève subitement pour les proportions à combustion partielle, à une valeur également constante et quadruple de la première. La même loi se reproduit avec une même valeur pour l'excès, dans une expérience où MM. de Humboldt et Gay-Lussac ont substitué à l'oxygène un mélange de 1000 d'azote et de 100 d'oxygène (2). Ils ont trouvé:

	Gaz oxhydrogène pour 1000	
Mélange.	du mélange total.	Ré <b>sid</b> u.
1000	1 <b>36</b>	1105

MM. Gay-Lussac et de Humboldt, qui n'ont d'ailleurs pas signalé cette circonstance de leurs expériences, ont fait observer que les quatre derniers résidus n'ont pu être mesurés avec toute

<sup>(1)</sup> Voir leur tableau, reproduit dans les Annales de Chimie et de Physique, 3° série, tome XXVI, page 342.

<sup>(2)</sup> Journal de Physique, 1805, page 137.

l'exactitude désirable (Loc. cit.), ce qui permettrait de n'attacher que peu d'importance à cette singulière constance dans les valeurs des résidus d'explosion. Mais il est au moins très-curieux de la voir se reproduire avec beaucoup plus de précision encore, et pour des proportions encore plus voisines de l'explosibilité complète, dans les recherches de MM. Regnault et Reiset où rien n'a été négligé pour obtenir l'exactitude absolue des mesures. Si en effet nous ramenons leurs expériences comme nous venons de le faire pour celles de MM. Gay-Lussac et de Humboldt, à la forme que nous avons adoptée nous-même, nous trouvons:

1°. Résultats relatifs à la combustion dans l'oxygène. (Annales de Chimie et de Physique, 3° série, tome XXVI, page 344.)

M	<mark>élange oxhydrogène</mark> pour	1000
Oxygène.	du gaz total.	Residu
1000	166	996
1000	150	1101
1000	137	1104
0001	108	1103
1000	93	Pas d'explosion

Ainsi les proportions à reste oxhydrogène nul et celles à reste constant sont à peine séparées par un intervalle de quelques millièmes. Et il est encore à remarquer que ce reste constant est précisément égal à la proportion de mélange oxhydrogène aux environs de laquelle, d'après les expériences de MM. Regnault et Reiset, commencerait l'inexplosibilité absolue du mélange oxhydrogène dans l'oxygène, puisque 108 du premier dans 1000 du second donnent 103 pour reste oxhydrogène, tandis que 93 du premier dans 1000 d'oxygène n'ont pas fait explosion.

Le même fait s'est reproduit pour MM. Regnault et Reiset comme pour MM. Gay-Lussac et de Humboldt dans un mélange d'azote et d'oxygène, comme on peut le voir par le tableau suivant.

## 2°. Résultats relatifs à l'air atmosphérique. (Annales de Chimie et de Physique, 3° série, tome XXVI, page 348.)

Mélange oxhydrogène pour 1000		
Air.	du mélange total.	Résidu.
1000	<b>163</b>	1004,00
0001	112	1094,50
1000	110	1087,00

(h) MM. Bunsen et Kolbe ont trouvé des résultats différents. (Voyez Annales de Chimie et de Physique, 3° série, tome XXVI, page 350.)

## RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS SPÉCIFIQUES DES DEUX ACIDES QUI COMPOSENT L'ACIDE RACÉMIQUE;

PAR M. L. PASTEUR, Ancien Élève de l'École Normale.

Je me propose d'établir, dans ce travail, que l'acide paratartrique ou racémique est une combinaison de deux acides, l'un déviant à droite, l'autre à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux, tous deux de la même quantité absolue et dont les formes cristallines, identiques dans toutes leurs parties respectives, sont des polyèdres symétriques, non superposables. Je montrerai, d'autre part, que l'un de ces acides est l'acide tartrique, et que les sels correspondants de ces deux acides offrent les analogies les plus nouvelles et les plus inattendues entre leurs propriétés physiques et chimiques. Toute la différence de ces sels consiste, comme celle de leurs acides, dans le pouvoir inverse qu'ils exercent sur le plan de polarisation de la lumière, et dans la symétrie de leurs formes cristallines.

Afin de rappeler l'origine et l'action sur la lumière polarisée de ces deux acides, je les nommerai acide dextroracémique et acide lévoracémique. L'acide dextroracémique est l'acide tartrique.

Dans le Mémoire qui a précédé celui-ci, et auquel l'Académie a bien voulu accorder son approbation, je signalais déjà l'existence de ces deux acides, mais je ne les avais obtenus qu'en quantité excessivement petite. Tout ce que j'avais pu constater, c'est qu'ils avaient des pouvoirs rotatoires inverses. Depuis lors, j'ai pu les produire avec abondance, grâce à l'obligeance extrême avec laquelle M. Kestner, de Thann, l'auteur de la découverte de l'acide racémique, a bien voulu mettre à ma disposition une assez grande quantité de cet acide. Je profite de cette occasion pour remercier ici publiquement cet industriel distingué. Je dois attacher d'autant plus de prix à cette obligeance, que ce singulier acide racémique ne se produit plus. Non-seulement M. Kestner n'en obtient pas trace dans sa fabrication depuis l'époque de sa découverte, mais il a fait des essais variés pour le reproduire, et il n'y est point parvenu. C'est donc une fois seulement, sans doute par une circonstance particulière de la fabrication, ou par une maladie du tartre dans les raisins, que cet acide a pris naissance. Les raisins des Vosges n'en renferment pas plus que ceux des autres contrées. J'ai la conviction qu'une fois l'attention des chimistes appelée sur ce sujet, et les résultats des recherches que l'on va lire étant connus, on ne tardera pas à transformer l'acide tartrique en acide racémique.

Racémate double de soude et d'ammoniaque.

La matière première à l'aide de laquelle je sépare de l'acide racémique les deux acides qui entrent dans sa composition est le racémate double de soude et d'ammoniaque. C'est l'intermédiaire par lequel je suis obligé de passer pour arriver à la préparation de l'acide dextroracémique et de l'acide lévoracémique.

Si l'on sature des poids égaux d'acide racémique par de la

soude et de l'ammoniaque, et qu'on mêle les liqueurs neutres, il se dépose par refroidissement, ou par évaporation spontanée, un sel double en cristaux d'une grande beauté, et que l'on peut obtenir en trois ou quatre jours avec des dimensions extraordinaires, quelquefois de plusieurs centimètres de longueur et d'épaisseur. En examinant attentivement et un à un les cristaux qui se déposent dans cette opération, j'ai reconnu, ainsi que je l'ai expliqué dans mon premier travail, qu'il y avait deux sortes de cristaux, les uns hémièdres à droite, les autres hémièdres à gauche, et exactement en même poids, quelle que soit l'époque de la cristallisation. La solution des cristaux hémièdres à droite dévie à droite le plan de polarisation, celle des cristaux hémièdres à gauche dévie à gauche, de la même quantité absolue toutes deux, et, à part la disposition des facettes hémièdriques, les deux espèces de cristaux sont d'une identité parfaite sous les rapports. Dorénavant je nommerai dextroracémate de soude et d'ammoniaque les cristaux hémièdres à droite, lévoracémate de soude et d'ammoniaque, les cristaux hémièdres à gauche. Pour isoler ces deux sels l'un de l'autre, il faut examiner successivement chaque cristal, en distinguer le caractère hémiédrique, et mettre ensemble tous ceux dont les facettes hémiédriques ont la même orientation. Si les cristaux s'enchevêtrent, s'ils sont groupés et assis les uns sur les autres, on ne peut faire le triage que j'indique que sur une faible partie de la cristallisation. Autant que possible, il faut des cristaux isolés, très-nets, portant les facettes qui accusent l'hémiédrie et son sens. J'ai remarqué que si à une dissolution saturée froide, l'eau mère d'une cristallisation par exemple, on ajoutait une certaine quantité des cristaux mixtes, qu'on fasse dissoudre ceux-ci à chaud dans cette solution, en trois ou quatre jours on avait de très-beaux cristaux, isolés, faciles à choisir. La quantité de sel solide que l'on ajoute à l'eau mère varie avec la température, mais elle doit être telle que,

par refroidissement, il ne se dépose dans les premières vingtquatre heures que quelques cristaux seulement. Ceux-ci sont alors très-éloignés, et dans les jours suivants on les voit grossir et augmenter en nombre. La dissolution de ce sel perd de l'ammoniaque par évaporation; il en résulte un dépôt peu abondant de sel acide en très-petits cristaux. Pour empêcher la formation de ce sel acide, j'ajoute quelques gouttes d'ammoniaque à la solution au moment où je la mets à cristalliser.

Lorsqu'en suivant ces précautions on a obtenu une belle cristallisation, on décante l'eau mère, on essuie chaque cristal séparément avec du papier buvard froissé entre les mains, et l'on procède au triage des deux espèces de cristaux. J'ajouterai encore qu'il faut toujours retirer une cristallisation le matin, parce que l'élévation de la température de la journée fait redissoudre les cristaux en partie, ce qui fait disparaître les petites facettes hémiédriques.

On conçoit très-bien que par ce triage il est difficile d'isoler complétement le dextroracémate du lévoracémate. En séparant deux cristaux inverses, accolés, il se peut qu'une parcelle de l'un reste sur l'autre. Ces cristaux renferment en outre à leur surface, si on ne les a pas bien essuyés, et toujours dans leur intérieur, une petite quantité d'eau mère, et cette eau mère contient les deux sels. La purification est très-simple. Il suffit de faire cristalliser séparément le dextroracémate et le lévoracémate extraits par un premier triage. On obtient ainsi les deux espèces de sels très-purs, et, bien entendu, le caractère hémiédrique se conserve pour chacun. La solution de lévoracémate ne donne par cristallisation nouvelle aucun cristal qui porte à droite les facettes hémiédriques; la solution de dextroracémate n'en donne aucun qui les porte à gauche. C'est seulement la cristallisation des dernières portions d'eaux mères qui donnerait des cristaux droite et gauche.

Si l'on veut s'assurer immédiatement, par une réaction

chimique, que les cristaux qui se déposent quand on essaye de faire le racémate double de soude et d'ammoniaque, sont de deux espèces, et qu'aucun pris isolément ne contient d'acide racémique, il suffira de prendre l'un de ces cristaux, de le dissoudre et de traiter la solution par un sel de chaux. On verra, si les liquides sont un peu étendus, qu'aucun précipité ne prendra naissance, et qu'après quelque temps il se déposera des cristaux brillants, isolés, en prisme droit à base rhombe, passant à l'octaèdre sur les angles des bases. Enfin, le sel de chaux se précipitera avec tous les caractères du tartrate de cette base. Les solutions des deux espèces de cristaux se comporteront exactement de même pour l'œil. Mais si, au lieu de prendre les cristaux séparés, on réunit deux cristaux, l'un hémièdre à droite, l'autre à gauche, et qu'on les dissolve ensemble, le précipité par le sel de chaux, même dans des liqueurs très-étendues, se formera tout de suite, ou après quelques secondes, à l'état de poudre amorphe ou en petites lames minces, isolécs ou groupées en étoiles, selon le plus ou moins de lenteur de la précipitation; enfin avec tous les caractères du racémate de chaux.

Formes cristallines du dextroracémate et du lévoracémate de soude et d'ammoniaque.

La forme cristalline du dextroracémate de soude et d'ammoniaque est représentée fig. 1, Pl. II, celle du lévoracémate est représentée fig. 4. C'est un prisme droit à base rectangle P, M, T, modifié par les faces latérales  $b^1$  sur les arêtes des pans. L'intersection des faces  $b^1$  avec la face T est modifiée par une facette h. S'il n'y avait pas hémiédrie, c'està-dire, si la loi de symétrie d'Haüy, qui veut que les parties identiques soient modifiées en même temps et de la même manière, était respectée, il y aurait à chaque extrémité quatre facettes h qui, par leur prolongement, donneraient un octaèdre droit à base rhombe. Mais il n'y a que deux fa-

cettes h à chaque extrémité, et elles sont deux a deux en croix de manière à donner un tétraèdre irrégulier par leur prolongement. Si l'on place la face P devant soi, la face T étant horizontale, on a une facette h à sa droite au haut du cristal. Toute la différence entre le dextroracémate et le lévoracémate consiste en ce que, le cristal étant orienté de même, la facette h est à gauche de l'observateur. Du reste, les angles sont tout à fait les mêmes dans les deux sels.

La forme cristalline de ces sels est en réalité plus compliquée que ne l'indiquent les fig. 1 et 4. J'ai représenté, fig. 3, la projection du cristal par un plan perpendiculaire aux arêtes verticales, et sig. 2 l'extrémité du cristal de dextroracémate. On voit que le prisme rectangulaire droit P, M, T est modifié latéralement par les faces b1 et  $b^{\frac{1}{2}}$  et que les arêtes d'intersection de ses faces avec T sont modifiées par les facettes h,  $h^1$ . Les arêtes d'intersection des faces M et P avec T sont également modifiées par les facettes m, s1 et s2. J'appelle toute l'attention du lecteur sur cette double modification s1 et s2 portant sur l'arête d'intersection de P avec T. Elle est extrêmement utile pour reconnaître le sens de l'hémiédrie dans le triage qu'on est obligé de faire lorsqu'il s'agit de séparer le dextroracémate du lévoracémate. Sans elle, en effet, on serait très-souvent obligé, pour reconnaître la face P, afin de pouvoir orienter le cristal, de mesurer l'angle de P avec la face voisine, ce qui allongerait considérablement le travail. La double modification  $s^1$ ,  $s^2$  fait distinguer immédiatement la face P, et, celle-ci reconnue, on voit tout de suite si l'hémiédrie est droite ou gauche. Il faut seulement ne pas confondre les faces m, qui existent toujours à droite comme à gauche, avec les facettes hémiédriques. Du reste, les faces m se reconnaissent à leur perpendicularité avec les faces s¹ et s².

Une circonstance très-heureuse se présente dans les cristaux dont nous faisons ici l'étude. J'ai déjà remarqué dans mon premier travail, et l'on peut citer plusieurs exemples de ce fait, qu'une substance qui possède réellement dans sa constitution intime cette dissymétrie spéciale que nous voyons accusée par le caractère de l'hémiédrie cristalline, peut bien se présenter en cristaux homoèdres. Ainsi la véritable forme de l'émétique de potasse est un tétraèdre irrégulier, et souvent on le trouve cristallisé en octaèdres complets, où les huit faces sont développées également. Si cette circonstance se présentait pour le dextroracémate et le lévoracémate, il est clair qu'on ne pourrait plus les distinguer par l'examen de leurs formes, puisque la facette h se trouverait à droite et à gauche. Cette homoédrie dans la forme cristalline de ces sels est excessivement rare. Je l'ai rencontrée quelquefois d'une manière non douteuse, mais j'ai reconnu par les propriétés chimiques que ces cristaux étaient toujours, l'un ou l'autre, des deux sels en question. D'ailleurs cette homoédrie n'est souvent qu'apparente. J'ai vu, en effet, sur des cristaux de dextroracémate de soude et d'ammoniaque les facettes  $h^1$ , fig. 2, exister à gauche comme à droite; mais les facettes h n'existaient qu'à droite. Je reviendrai sur cette homoédrie lorsque je parlerai du racémate double de soude et de potasse.

La question suivante s'offrait naturellement à l'esprit: L'acide racémique lui-même ne serait-il pas un mélange à poids égaux de deux acides, droite et gauche, d'où résulteraient les dextroracémate et lévoracémate de soude et d'ammoniaque, que nous venons d'examiner. La réaction chimique, dont nous avons parlé plus haut, offerte par le sel de chaux, prouve qu'il n'en est rien. En effet, la solution d'un cristal d'acide racémique, quelque petit qu'il soit, donne, par le sel de chaux, du racémate de chaux. Nous verrons bientôt, d'ailleurs, que les deux acides dextroracémique et lévoracémique ne peuvent exister ensemble dans une liqueur sans donner immédiatement, par leur combinaison, de l'acide racémique, facile à reconnaître par sa forme et sa solubilité.

C'est donc seulement lorsque le sel double de soude et d'ammoniaque prend naissance, qu'il s'opère, par une cause inconnue, lors de la cristallisation, un dédoublement de l'acide racémique, et que deux sels prennent naissance.

Il était très-important de reconnaître si ce dédoublement s'opérait chaque fois que l'acide racémique passe à l'état de sel, ou s'il n'a lieu que dans certains cas exceptionnels. Déjà nous savons, par l'existence du racémate de chaux et par sa formation immédiate, dès qu'on mêle le dextroracémate et le lévoracémate de cette base, que l'acide racémique forme des sels où cet acide entre de toutes pièces, où la dernière molécule du sel renferme, combinée à la base, l'acide racémique lui-même. Il y a plus, je ne connais jusqu'ici que deux racémates, qui, au lieu de cristalliser à l'état de racémates véritables, sont des mélanges de dextroracémate et de lévoracémate. C'est le racémate double de soude et d'ammoniaque et le racémate double de soude et de potasse, sel isomorphe au précédent. Ce dernier sel est très-facile à obtenir, contrairement à ce que disent certains auteurs, qui prétendent qu'un mélange de racémate neutre de potasse et de racémate neutre de soude ne donne que du racémate neutre de potasse et non le sel double. Quant aux autres racémates, ils renferment comme acide l'acide racémique. Tels sont le racémate neutre de potasse, le racémate neutre de soude, le racémate neutre d'ammoniaque, le racémate de chaux. Que l'on prenne, en esset, un seul cristal de ces sels, et qu'on essaye de précipiter sa solution par un sel de chaux soluble, c'est du racémate qui prendra naissance. D'ailleurs, l'étude très-soignée de la forme cristalline de ces sels, et en particulier du racémate de potasse et du racémate de soude, qui donnent des cristaux d'une grande régularité, me permet d'affirmer que ces cristaux ne sont point hémiédriques.

## Préparation des acides dextroracémique et lévoracémique.

Pour obtenir les acides dextroracémique et lévoracémique, il faut d'abord se procurer une assez grande quantité des cristaux qui se déposent lorsqu'on essaye de préparer le racémate double de soude et d'ammoniaque. On prend des poids égaux d'acide racémique; on sature l'un de ces poids par le carbonate de soude pur, l'autre poids par l'ammoniaque, et on mêle les deux liqueurs. On évapore et on fait cristalliser en suivant les indications que j'ai données précédemment. Une solution de ce sel double, saturée à 11 degrés centigrades, marque 23 degrés à l'aréomètre de Baumé. Elle marque 28 degrés si elle est saturée à la température de 21 degrés.

Ainsi que je l'ai expliqué, deux espèces de cristaux prennent naissance, les uns hémièdres à droite, les autres à gauche. On sépare les cristaux hémièdres à droite des cristaux hémièdres à gauche. Ces deux espèces de cristaux sont dissous à part et remis à cristalliser.

Acide dextroracémique. — Le dextroracémate de soude et d'ammoniaque pur dissous dans l'eau est traité par le nitrate de plomb ou un sel de baryte. Le sel de plomb convient mieux parce qu'il y a moins de perte; le dextroracémate de ce métal est presque tout à fait insoluble dans l'eau. Le précipité, d'abord gélatineux, ne tarde pas à devenir cristallin, surtout à chaud; il se lave d'ailleurs facilement par décantation ou sur le filtre. J'ai lieu de croire cependant qu'il entraîne avec lui un peu de nitrate de plomb que le lavage ne lui enlève pas.

Les cristaux de dextroracémate de plomb, examinés à la loupe ou au microscope, ont la forme de prismes droits à base rhombe avec des modifications sur les angles qui conduisent à l'octaèdre. Par leur aspect, ils ressemblent beaucoup au tartrate de chaux. Ce sel est anhydre et a pour

#### C' H' O' Ph O.

18<sup>r</sup>,603 de ce sel calcinés dans une capsule de porcelaine ont laissé un résidu de 0,972. Le poids de plomb métallique obtenu, après avoir traité ce résidu par l'acide acétique, était de 0,479. On déduit de ces données que le dextroracémate de plomb renferme 62,9 pour 100 d'oxyde de plomb. C'est exactement ce qu'exige la formule précédente.

L'expérience suivante prouve que le dextroracémate de plomb est presque tout à fait insoluble : 100 grammes de dextroracémate de soude et d'ammoniaque ont été traités par 130 grammes de nitrate de plomb. Le dextroracémate précipité et desséché pesait 135 grammes. Ce poids de dextroracémate de plomb correspond à 50 grammes d'acide anhydre, et, d'après la composition du dextroracémate de soude et d'ammoniaque, 100 grammes de ce sel renferment 505,5 d'acide anhydre.

Le dextroracémate de plomb est traité ensuite par l'acide sulfurique à une douce température. Si l'on veut obtenir l'acide cristallisé, il sera préférable d'ajouter un petit excès d'acide sulfurique. Dans le cas contraire, on n'emploiera que la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la décomposition du sel de plomb.

J'ai également préparé l'acide dextroracémique et l'acide lévoracémique en traitant les sels de plomb délayés dans l'eau par un courant d'acide sulfhydrique. Cette méthode est plus longue et n'offre aucun avantage.

L'acide dextroracémique cristallise dans des liqueurs concentrées, surtout en présence d'une certaine quantité d'acide sulfurique. On obtient des cristaux limpides, volumineux, d'une grande beauté, par une évaporation lente. Cet acide dextroracémique est identique avec l'acide tartrique pour toutes ses propriétés physiques et chimiques. Je lui conserverai cependant le nom d'acide dextroracémique pour rappeler son origine. C'est dans cette intention

seule que je lui donne ce nom, car il est impossible de douter de son identité parfaite avec l'acide tartrique de la crème de tartre ordinaire. Je vais, du reste, établir ce fait d'une manière incontestable.

Identité de l'acide dextroracémique avec l'acide tartrique.

La forme cristalline de l'acide dextroracémique est représentée fig. 5. Elle est la même que celle de l'acide tartrique. C'est un prisme oblique à base rectangle P, M, T.

Il y a un clivage facile et très-brillant parallèlement à la face M.

P: b = 145.32P: M = 100.32M: b = 135.00M: k = 122.30P: c = 134.30M: d = 128.32 d: d = 102.54

Ces angles s'accordent très-bien avec ceux donnés par M. de la Provostaye pour l'acide tartrique.

On voit sur la figure que le cristal est hémiédrique. Les facettes c devraient, d'après la loi de symétrie, exister à gauche comme à droite sur les arêtes C, qui sont identiques. La figure indique une absence totale des facettes c à gauche du cristal. Souvent, en effet, elles disparaissent complétement; mais, plus souvent encore, elles existent à gauche et à droite, seulement elles sont à gauche très-peu développées. Il y a même quelques cas, très-rares, où le cristal est parfaitement homoèdre en apparence, et où les facettes c ont des dimensions égales à gauche et à droite. C'est un nouvel exemple de ce fait que la cause qui produit l'hémiédrie n'est pas toujours accusée à l'extérieur par une dissymétrie de la forme.

Pyroélectricité des acides tartrique et dextroracémique.

L'acide tartrique et l'acide dextroracémique sont fortement pyroélectriques. Les moyens les plus grossiers de constater la présence de telle ou telle électricité suffisent pour montrer que quand on chausse ou qu'on respondit l'acide tartrique, ou l'acide dextroracémique, chaque cristal se charge des deux électricités. Si l'électroscope est très-sensible, on peut reconnaître que la chaleur de la main accuse déjà les pôles. Par respondissement, c'est le côté droit du cristal, fig. 5, qui se charge d'électricité positive, et le côté gauche d'électricité négative. Par échaussement, c'est le contraire.

Poids spécifiques. — L'acide dextroracémique est tout à fait insoluble dans l'essence de térébenthine pure. J'ai pris son poids spécifique par rapport à cette essence, et j'en ai déduit le poids spécifique par rapport à l'eau, connaissant la densité de l'essence. On trouve ainsi 1,750 pour le poids spécifique de l'acide dextroracémique. Les ouvrages de chimie donnent 1,75 pour le poids spécifique de l'acide tartrique.

Composition chimique.

os, 5 d'acide dextroracémique cristallisé ont donné 0,583 d'acide carbonique et 0,181 d'eau.

#### On déduit de là :

Carbone	31,9
Hydrogène	4.0
Oxygène	64,1
	100.0

La formule

C'H' O'HO

### de l'acide tartrique exige :

Carbone	32,0
Hydrogène	4,0
Oxygène	64,0

Pouvoir rotatoire des deux acides. — Un des faits les plus curieux dans l'histoire de l'acide tartrique, c'est le pouvoir spécial de dispersion qu'il exerce sur les plans de polarisation de la lumière, dont l'étude a été faite d'une manière si complète par M. Biot (1). Les expériences suivantes suffiront pour montrer que la rotation exercée sur le plan de polarisation des rayons lumineux par l'acide dextroracémique est tout à fait la même que celle exercée par l'acide tartrique.

On a dissous 31gr,428 d'acide dextroracémique dans 68gr,571 d'eau. La densité apparente de la dissolution a été trouvée égale à 1,1560. La température était 21 degrés, et la longueur du tube d'observation 500 millimètres. On peut voir que le dosage de cette solution est tout à fait le même que celui d'une expérience de M. Biot, rapportée page 169 de son Mémoire de 1836.

Toute la différence consiste en ce que la température d'observation était 25°,5, et la longueur du tube 519<sup>mm</sup>,5.

Les teintes des images ordinaire et extraordinaire pour divers azimuts A, sont consignées, pour l'expérience de M. Biot, dans le tableau suivant:

<sup>(4)</sup> Méthodes mathématiques et expérimentales pour discerner les mélanges et les combinaisons chimiques, etc.; par M. Biot, année 1836. Mémoire sur plusieurs points fondamentaux de Mécanique chimique; par M. Biot, année 1837. Mémoires de l'Institut.

A	0	E
00,00	Blanc sensiblement.  Idem.	Vert bleuåtre ou bleu verdåtre påle. Bleu très-visible.
21,00	Idem.	Bleu évanouissant, violet rougeatre non existant.
23,00	ldem.	Rouge violacé.
27,00	Blanc de lait.	Rouge orangé ou orangé rougeatre.
40,33	Blanc sensiblement.	Jaune rougektre.
48,50	Vert bleuatre pale.	Blanc rougeâtre.
90,00	Vert bleuåtre ou bleu verdåtre.	Blanc sensiblement.
	1	

J'ai observé avec soin, pour les mêmes azimuts, les teintes des images ordinaire et extraordinaire offertes par la solution dextroracémique, et j'ai obtenu les mêmes teintes que celles qui sont signalées dans ce tableau. Seulement j'ai trouvé, à 20 degrés exactement, l'azimut de passage au lieu de 21 degrés. Quant à la déviation offerte par le verre rouge, elle a été de 17°,5. M. Biot trouve 18°,8.

Dans mon expérience, je devais trouver une déviation plus faible que 21 degrés pour deux raisons : d'une part, le tube était plus court dans le rapport de 50 à 52, et la température 21 degrés, au lieu de 25°,5, et l'on sait que le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique augmente avec la température.

M. Biot a donné une formule déduite de nombreuses expériences, au moyen de laquelle on peut déterminer le pouvoir rotatoire d'une solution tartrique, connaissant seulement la proportion d'acide tartrique qu'elle renferme. Cette formule est

$$[\alpha]_r = A + Be$$
.

[a] est le pouvoir rotatoire moléculaire pour le rayon rouge; A est une quantité constante pour toutes les solutions, qui varie seulement avec la température; B est une quantité constante = 14°,31; e est la proportion pondérable de l'eau dans le système mixte.

Pour la température de 21 degrés, A = -0,17132. On a donc, pour le cas de la solution dextroracémique,

$$[\alpha]_r = -0,17132 + 14^{\circ},31.0,68571 = 9^{\circ},64.$$

Si nous calculons, d'autre part, le pouvoir rotatoire au moyen de la formule

$$[\alpha]_r = \frac{\dot{\alpha}}{l \varepsilon \delta}, \ \alpha = 17^{\circ}, 5, \ l = 500, \ \varepsilon = 0,31428, \ \delta = 1,153$$

on trouve

$$[\alpha]_{1} = 9^{\circ},681$$
.

· L'accord est parfait pour de telles expériences.

Si l'on comparait les teintes des images ordinaire et extraordinaire offertes par une substance qui disperse les plans de polarisation comme le quartz, le sucre, ..., à celles du tableau précédent, on verrait distinctement une différence pour la même déviation. D'ailleurs, pour toutes les substances qui suivent la loi de rotation générale des rayons simples, l'azimut moyen du verre rouge, et l'azimut de passage, sont entre eux, à épaisseur égale, dans le rapport constant de 23/30. Or pour passer de la déviation 20, observée ci-dessus, pour la teinte de passage, à la déviation 170,5 du rayon rouge, il faut multiplier par 26,25/39. Ceci prouve que les solutions dextroracémiques ne dispersent pas les plans de polarisation des rayons simples comme le quartz. Dans l'expérience que j'ai rapportée tout à l'heure, et extraite du Mémoire de M. Biot, le rapport est 26,89/30.

Toutes les vérifications précédentes ne peuvent laisser aucun doute sur l'identité des acides tartrique et dextroracémique. L'examen de divers tartrates et dextroracémates achèvera tout à l'heure d'établir ce fait avec une entière certitude.

## Acide lévoracémique.

La préparation de l'acide lévoracémique se fait absolument comme celle de l'acide dextroracémique. Le lévoracémate de soude et d'ammoniaque est traité par le nitrate de plomb : le lévoracémate de plomb est ensuite décomposé par l'acide sulfurique étendu.

Cet acide cristallise facilement par évaporation lente, surtout s'il est mêlé d'un peu d'acide sulturique, en trèsbeaux cristaux limpides, volumineux, d'une grande netteté. Rien n'est plus curieux et plus extraordinaire à la fois, dans l'état actuel de la science, que l'étude de cet acide comparée à celle de l'acide dextroracémique ou tartrique. Entre l'acide tartrique et l'acide lévoracémique, que l'on pourrait aussi appeler lévotartrique, il est impossible d'assigner d'autres dissérences que celle de l'hémiédrie, et du sens de la déviation du plan de polarisation des rayons lumineux. Angles des faces, aspect physique, solubilité, poids spécifique, propriétés chimiques, composition, tout se ressemble dans ces deux acides; mais la forme cristalline de l'un est la forme symétrique de l'autre. Le cristal d'acide tartrique, présenté devant une glace, osfre une image qui est exactement la forme de l'acide lévoracémique. D'autre part, l'acide lévoracémique dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux, tandis que l'acide tartrique le dévie à droite, mais de la même quantité absolue.

Forme cristalline de l'acide lévoracémique. — La forme cristalline de l'acide lévoracémique est représentée fig. 6. Comparée à celle de l'acide dextroracémique, fig. 5, on voit que ces deux formes sont des polyèdres identiques dans toutes leurs parties respectives, mais non superposables, symétriques. La superposition n'est pas possible, parce que P sur M dissère de 90 degrés; que la face b n'est pas identique à la face k, en d'autres termes, parce que le prisme est oblique. Les angles sont les mêmes que dans-l'acide dextroracémique.

Ce que j'ai dit en décrivant la forme de l'acide dextroracémique des facettes c peut se répéter ici : elles disparaissent quelquefois complétement à droite, comme l'indique la figure. Le plus souvent elles existent à droite et à gauche; mais, à part quelques cas très-rares, elles sont toujours plus développées à gauche qu'à droite.

Il y a un clivage facile et très-brillant parallèlement à la face M.

## Pyroélectricité de l'acide lévoracémique.

L'acide lévoracémique est fortement pyroélectrique, tout autant que l'acide dextroracémique. Seulement, lorsque le cristal se refroidit, c'est le côté gauche, fig. 6, qui se charge d'électricité positive, le côté droit d'électricité négative, tandis que c'est l'inverse pour l'acide tartrique ou dextroracémique.

Poids spécifique. — Cet acide est tout à fait insoluble dans l'essence de térébenthine pure. J'ai trouvé 1,7496 pour le poids spécifique de cet acide. C'est le poids spécifique de l'acide tartrique.

## Composition chimique.

os, 5 d'acide lévoracémique cristallisé ont donné o, 583 d'acide carbonique et 0, 182 d'eau.

#### On déduit de là:

Carbone	31,9
Hydrogène	4,02
Oxygène	64,08
	100,00

#### La formule

#### C4 H: O5 HO

#### de l'acide tartrique exige :

Carbone	32,0
Hydrogène	4,0
Oxygène	64,0
	100,0

Solubilités comparées des acides lévoracémique et tartique.—On a rempli deux tubes de cristaux d'acide lévoracémique et d'acide dextroracémique; on a ajouté de l'eau de manière à baigner les cristaux, et l'on a abandonné les tubes pendant une nuit. Le lendemain au matin on a pesé 1<sup>gr</sup>, 226 de la solution dextroracémique et 0<sup>gr</sup>, 996 de la solution lévoracémique. On a ensuite évaporé dans l'étuve à 100 degrés, jusqu'à ce qu'il n'y cût plus aucun changement de poids. La solution dextroracémique a perdu 0,699, et la solution lévoracémique 0,567. Ces nombres indiquent que la première solution renferme 57,01 pour 100 d'acide, et la seconde 56,92. On a oublié de noter tout de suite la température des solutions saturées au moment de la pesée: cette température était de 190u 20 degrés. Cette expérience montre que la solubilité des deux acides est la même.

Pouvoir rotatoire de l'acide lévoracémique. — La rotation des plans de polarisation de la lumière exercée par l'acide lévoracémique, est exactement la même que celle exercée par l'acide dextroracémique ou tartrique en valeur absolue. La dispersion toute spéciale des plans de polarisation due à l'acide tartrique, signalée pour la première fois par M. Biot, et que jusqu'ici on n'a rencontrée dans aucune autre substance, se retrouve sans changement dans l'acide lévoracémique. L'influence de la température, l'influence de la proportion d'eau sont aussi les mêmes. En un mot, quelles que soient les conditions de température et de concentration d'une solution tartrique, si l'on en forme une toute semblable d'acide lévoracémique, elle donnera exactement la même déviation pour les divers rayons simples que la solution tartrique, en valeur absolue. La déviation sera droite avec la solution tartrique, elle sera gauche avec la solution lévoracémique. Les expériences suivantes ne laisseront pas de doute à cet égard. Cela résulte aussi et encore plus rigoureusement de la neutralité de l'acide racémique. Néanmoins, j'ai jugé utile de prouver cette identité d'action par des expériences directes.

Une solution non dosée d'acide lévoracémique a été observée dans un tube de 50 centimètres, à la température de 20 degrés. Son poids spécifique apparent était 1,21699; son poids spécifique réel 1,2147.

La déviation pour le rayon rouge, obtenue par une moyenne de plusieurs observations était \( \) 18°,90. La déviation correspondante à la teinte de passage était \( \) 21°,28. Si l'on calcule, d'après la table donnée par M. Biot pour les solutions d'acide tartrique, la proportion d'acide renfermée dans la solution en partant du poids spécifique apparent, on trouve que la proportion d'acide en centièmes est égale à 0,42. La formule

$$[\alpha]_r = A + Be$$

donne alors

$$[\alpha]_r = -0.27840 + 14.31.0.58 = 8^{\circ}.02.$$

En calculant d'autre part [a], par la formule générale

$$[\alpha]_r = \frac{\alpha}{l \epsilon \delta}$$

on a

$$[\alpha]_r = 7^{\circ},41^{(*)}.$$

$$[\alpha]_r = A + Be,$$

étant supérieure à toutes celles des autres expériences, m'avait fait douter de l'exactitude de cette observation. L'erreur correspond à 2 ou 3 degrés sur la déviation mesurée directement, ce qui dépasse de beaucoup les limites des erreurs possibles. Il est très-probable que le zéro n'a pas été vérifié avant l'observation, et qu'il a été déplacé par une variation dans l'atmosphère ou par toute autre cause accidentelle.

J'ai remis à M. Biot cette même dissolution. Il l'a observée conjointement avec une solution tartrique de même poids spécifique, et il a trouvé, à la température de 20°,5, dans un tube de 520 millimètres pour la solution lévoracémique:

$$\alpha_r = -21^{\circ},925, \quad \alpha_j = -24^{\circ},8.$$

 $[\alpha]_r = 8^{\circ},078$  lorsqu'on le calcule par la formule

$$[\alpha]_r = A + Bc$$

déduite par M. Biot de ses expériences sur les solutions tartriques. En

<sup>(\*)</sup> La différence du pouvoir rotatoire 7°,41, déduit des données de l'expérience, avec le pouvoir rotatoire 8°,02 calculé par la formule

Ainsi que je l'ai rappelé plus haut, pour toutes les substances qui dispersent les plans de polarisation comme le quartz, le rapport de la déviation pour le rayon rouge à la déviation de la teinte de passage est  $\frac{23}{30}$ . Ce rapport se rapproche beaucoup plus de l'unité quand on opère avec l'acide tartrique. Il varie du reste pour chaque solution de cet acide. Si l'on cherche par quel nombre exprimé en  $\frac{1}{30}$  il faut multiplier 21,28 pour avoir 18,90; on trouvera  $\frac{26.6}{30}$ .

L'expérience suivante sera plus concluante parce qu'elle pourra être comparée à une expérience de M Biot faite dans des conditions peu différentes.

35gr, 7 d'acide lévoracémique ont été dissous dans 64gr, 3 d'eau; on a observé la solution dans un tube de 50 centimètres à la température de 17 degrés. Le poids spécifique apparent de la solution était 1,1806; le poids spécifique réel, 1,182.

Cette solution est très-voisine par son dosage de la solution n° 1, observée par M. Biot, page 142 de son Mémoire de 1836 cité plus haut. La solution de M. Biot était com-

employant la formule générale

$$[\alpha]_r = \frac{\alpha_r}{ls\delta},$$

on trouve

$$[\alpha]_r = 8^{\circ}, 246.$$

Quant au rapport  $\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$ , il est  $\frac{26,52}{30}$ .

La solution tartrique de même poids spécifique a donné

$$\alpha_r = +22^{\circ}, 15$$
  $\alpha_j = +24^{\circ}, 5.$ 

 $[\alpha]_r = 8^{\circ},33$  calculé par la formule

$$[\alpha]_r = \frac{\alpha_r}{l \epsilon \delta}.$$

Quant au rapport  $\frac{\alpha_r}{\alpha_i}$ , on trouve  $\frac{27^0, 12}{30}$ .

### posée comme il suit:

Acide	34,27
Eau	65,73
Poids spécifique apparent.	1,1725
Poids spécifique réel	1,16919

La longueur du tube d'observation était 518 millimètres, et la température 26 degrés.

M. Biot a trouvé, pour les teintes des images, les résultats consignés dans le tableau suivant :

A	0	E
00,00	Blanc sensiblement.	Vert bleuâtre pâle.
19,00	Id.	Vert bleuâtre de bonne teinte.
21,16	Id.	Vert bleuâtre encore sensible, mais très-faible en intensité.
22,50	Id.	Nul ou presque nul.
23,00	Id.	Rouge violacé pourpre, sensible.
28,00	Id.	Rouge orangé.
32,50	Id.	Jaune rougeatre.
59,00	Blanc à peine verdâtre.	Blanc à peine rougeâtre.
90,00	Blanc verdåtre ou vert bleuåtre påle.	1

La solution d'acide lévoracémique m'a offert des teintes que je n'ai pu distinguer des teintes de ce tableau pour les mêmes azimuts. Seulement la déviation de la teinte de passage a été 20°,5 \( \) au lieu de 22°,5 \( \), et la déviation du rayon rouge 17°,8 \( \) au lieu de 20°,1 \( \) trouvée par M. Biot.

Si l'on calcule la valeur de  $[\alpha]$ , avec la formule des solutions tartriques

$$[\alpha]_r = A + Be$$

pour la température de 17 degrés, on trouve

$$[\alpha]_r = -0.62116 + 14.31.0.64 = 8^{\circ}.53$$

pour le pouvoir rotatoire de notre solution lévoracémique. En calculant, d'autre part, le pouvoir rotatoire au moyen de la formule générale

$$[a]_r = \frac{a}{la^2}$$

et des données de notre expérience

$$z = 17^{\circ},8; l = 50^{\text{cent}}; \epsilon = 35,7; \beta = 1.182,$$

on trouve

$$[a]$$
, = 8°,43.

L'accord de ces résultats ne peut être plus satissaisant.

Voici une autre vérification.

Le pouvoir rotatoire de la solution de M. Biot est égal à 9°,55 à la température de 26 degrés, Or, si l'on calcule d'après la formule

$$[a]_r = A + Be$$

quel serait le pouvoir rotatoire de la solution lévoracémique à 26 degrés, on trouve

$$[a]_r = 9^{\circ},47$$

Ensin, si l'on prend le rapport exprimé en trentièmes de la déviation rouge à la déviation de la teinte de passage, on trouve pour la solution lévoracémique 26.5 M. Biot trouve pour la solution tartrique.

Toutes ces vérifications s'accordent pour montrer qu'entre le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et celui de l'acide lévoracémique, il n'y a d'autre dissérence que le sens de la rotation, tout comme il n'y avait de dissérence entre la forme cristalline de ces deux acides, que dans la position des facettes hémiédriques. Mais à côté de ces dissérences physiques, de la forme cristalline et du sens de la polarisation rotatoire, nous voyons une parfaite identité de toutes les propriétés des deux acides.

Afin de mieux faire sentir la correspondance si remarquable qui existe entre les propriétés des acides tartrique et lévoracémique, je vais rapporter tout de suite une expérience fort curieuse à divers titres, qui m'a été offerte par la solu-

tion de tartrate ou dextroracémate de chaux dans l'acide chlorhydrique comparée à la solution de lévoracémate de chaux dans le même acide. J'ai constaté plusieurs fois que le lévoracémate de chaux dissous dans l'acide chlorhydrique donnait une solution douée d'un pouvoir rotatoire très-sensible vers la droite. J'ai constaté, d'autre part, que la solution de dextroracémate ou de tartrate de chaux dans cet acide déviait à gauche. Cette curieuse expérience montre toute la persistance de cette inversion du pouvoir rotatoire des deux acides correspondant à la différence de caractère hémiédrique des formes cristallines. Voici le détail d'une expérience faite avec le lévoracémate de chaux.

Vingt grammes de ce sel cristallisé ont été dissous dans 63 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. 100 centimètres cubes de cet acide à 21 degrés renfermaient 11gr, 25 d'acide chlorhydrique Cl H. Le poids spécifique de l'acide à 21°, 5 était égal à 1,08157. On a trouvé pour la déviation de la teinte de passage 6°,7 dans un tube dont la longueur était 39<sup>cent</sup>, 8. Le poids spécifique de la solution était égal à 1,18595.

J'ai vérifié avec beaucoup de soin que cette solution de lévoracémate de chaux dans l'acide chlorhydrique ne renfermait pas trace d'acide tartrique, ni d'acide racémique. C'est donc par une action spéciale de l'acide chlorhydrique sur le lévoracémate de chaux que la déviation a passé à droite, sans production d'acide dextroracémique.

### Acide racémique.

Il résulte des faits précédemment exposés que l'on peut dédoubler l'acide racémique en deux acides distincts, dont l'un est l'acide tartrique, et qui offrent cet isomorphisme symétrique très-remarquable que nous venons de signaler. La preuve que telle est bien la constitution de cet acide sera complète, si nous montrons qu'une fois isolés, ces deux acides peuvent redonner l'acide racémique d'où on les a extraits. Cette preuve synthétique est des plus faciles. Il suffit de mèler des solutions concentrées d'acide dextroracémique ou d'acide tartrique et d'acide lévoracémique pour qu'à l'instant il se forme, avec un dégagement de chaleur trèssensible à la main, des cristaux abondants d'acide racémique. Tout se prend en masse solide et cristalline, et l'acide ainsi formé a toutes les propriétés physiques et chimiques de l'acide racémique. En faisant redissoudre et cristalliser, on obtient de beaux cristaux d'acide racémique, tout à fait identiques, par leur forme cristalline et leur composition chimique, avec l'acide racémique de Thann.

os,5 de cet acide ont donné 0,519 d'acide carbonique et 0,215 d'eau.

D'où

Carbone. .... 28,32

Hydrogène.... 4,96

La formule

C4H2O3HO, HO

de l'acide racémique de Thann exige :

Carbone.... 28,57 Hydrogène... 4,76

C'est après avoir fait l'étude de la composition de l'acide racémique et des racémates, que Berzélius appela l'attention sur les substances de même composition chimique et de propriétés distinctes. Dans le même travail il proposa, pour désigner ces substances, la dénomination d'isomères adoptée par tous les chimistes. On a, pendant quelque temps, essayé de rendre compte de l'isomérie de l'acide racémique et de l'acide tartrique, par la différence de capacité de saturation de ces deux acides. En réalité elle est la même. L'isomérie de ces deux acides est aujourd'hui parfaitement expliquée par la découverte des acides lévoracémique et dextroracémique.

Je rappelais en commençant ce travail que ce singulier

acide racémique, ainsi que me l'a assuré M. Kestner, n'a jamais été obtenu dans sa fabrique depuis l'époque où il l'a découvert. Nous voyons ici, d'autre part, que cet acide est une combinaison d'acide tartrique et d'un autre acide identique avec l'acide tartrique, si ce n'est qu'il offre un sens inverse cette dissymétrie moléculaire que présente l'acide tartrique. Nous voyons aussi que l'acide tartrique et l'acide lévoracémique ou lévotartrique, se combinent immédiatement, dès qu'ils sont en présence, pour donner de l'acide racémique. Il est donc très-probable que cet acide racémique s'est produit la première fois par une altération de l'acide tartrique, altération qui avait eu pour but de changer de sens la dissymétrie moléculaire de cet acide. Il faudrait trouver un agent capable de produire sur l'acide tartrique cette modification moléculaire à peu près comme les acides étendus transforment le sucre de cannes déviant à droite en sucre de cannes déviant à gauche. Cette transformation a sans doute eu lieu lorsqu'on à découvert cet acide, soit dans la fabrique même de M. Kestner, ou, ce qui est moins probable cependant, par quelque maladie des raisins à cette époque.

On sait, par les expériences précises de M. Biot, que le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique diminue avec la température. D'ailleurs entre l'acide tartrique et l'acide lévoracémique dissous il n'y a qu'une seule différence, c'est que le premier dévie à droite, l'autre à gauche, le plan de polarisation des rayons lumineux. J'ai donc pensé qu'en soumettant à un grand froid la solution d'acide tartrique, j'obtiendrais de l'acide lévoracémique, qui, s'unissant immédiatement à l'acide tartrique non transformé, donnerait sur-le-champ de l'acide racémique. Soumises au froid, les solutions aqueuses d'acide tartrique se congèlent, et l'on conçoit que le mouvement moléculaire n'est plus guère possible. Les solutions alcooliques résistent et demeurent liquides, mais l'on sait que l'acide tartrique réagit sur les

l'acide tartrique. Les solutions qui paraissent le mieux convenir, sont celles d'acide tartrique dans l'acide sulfurique et l'eau. D'une part, elles restent liquides pour un froid assez considérable; d'autre part, l'acide sulfurique abaisse considérablement le pouvoir rotatoire de l'acide par sa présence seule. Enfin, on se rapproche ainsi des circonstances qui ont dû avoir lieu, lorsque, dans la fabrique de Thann, l'acide racémique a pris naissance.

Dans son Mémoire sur plusieurs points sondamentaux de Mécanique chimique, M. Biot a étudié, page 301, une solution d'acide tartrique dans l'acide sulfurique composée comme il suit:

Acide tartrique.. 22,6856

Acide sulfurique. 65,0225 (acide anhydre).

Eau.......... 95,8971

La déviation à travers le verre rouge, dans un tube de 501 mm, 5, a été de 20,2 //, et à travers le verre violet, de — 4,95 \( \), à la température de 14 degrés.

J'ai formé une solution semblable, et je l'ai soumise à un froid de 19 degrés. La liqueur est restée limpide, et il ne s'est pas produit d'acide racémique.

Je dois ajouter que le raisonnement qui me conduisait à essayer de telles expériences n'est peut-être que spécieux; car, si le froid tend à diminuer le pouvoir rotatoire d'une solution tartrique et à la transformer en solution lévoracémique, il a aussi bien pour effet de diminuer le pouvoir rotatoire d'une solution lévoracémique en valeur absolue, et de la transformer, par là même, en solution tartrique.

Quoi qu'il en soit, c'est avec un véritable regret que je présente ce travail à l'Académie sans avoir pu encore transformer l'acide tartrique en acide racémique.

#### Lévoracémates et dextroracémates.

Les relations de forme, de pouvoir rotatoire et de propriétés chimiques que nous avons signalées entre les acides dextroracémique et lévoracémique se reproduisent fidèlement entre tous les sels de ces deux acides. Toutes les propriétés chimiques des tartrates ou dextroracémates se retrouvent, jusque dans les moindres détails, dans les lévoracémates correspondants. À un tartrate quelconque répond un lévoracémate, qui n'en diffère que par la position des facettes hémiédriques et le sens inverse du pouvoir rotatoire. Il y a, du reste, identité parfaite entre les angles des faces, la valeur absolue du pouvoir rotatoire, le poids spécifique, la composition chimique, la solubilité, les propriétés optiques de la double réfraction, etc.

# Lévoracémate d'ammoniaque.

J'ai obtenu ce sel en saturant l'acide lévoracémique par l'ammoniaque, en ayant soin d'ajouter à la liqueur un petit excès d'ammoniaque au moment où on la met à cristalliser, parce que la solution chaude perd de l'ammoniaque, et donne, par refroidissement, un mélange de sel neutre et de sel acide. On obtient, par évaporation spontanée d'une solution concentrée, de très-beaux cristaux limpides, peu efflorescents, et dont la forme cristalline est représentée fig. 8. La forme du dextroracémate ou tartrate est représentée fig. 9. On voit que ces formes sont les mêmes ; seulement les facettes dissymétriques h sont à gauche dans le lévoracémate, à droite dans le dextroracémate lorsqu'on se place devant le cristal disposé comme il se trouve dans la figure, la face P horizontale et la face M verticale. Quant aux angles des faces, ils sont les mêmes. J'ai trouvé, pour le lévoracémate :

P: M = 88. 2'

P:b = 127.25

P: d = 124.47

h : M = 125.0

d:d=110.55

 $h_1: M = 126.20$ 

M. de la Provostaye donne, pour le tartrate d'ammoniaque:

P : M = 88.9

P:b=127.40

P: d = 124.55

h : M = 125. o

d: d = 110.0

 $h_1: M = 126.20$ 

Nota. Les angles h: Met  $h_1$ : Mont de 145°, 14' et 143°, 50' dans le travail de M. de la Provostaye. J'ai mesuré les deux angles que je donne ici sur le dextroracémate d'ammoniaque.

Je me suis assuré que les angles du dextroracémate étaient aussi les mêmes.

Le lévoracémate, le dextroracémate et le tartrate ont tous trois un clivage net et facile parallèlement à P.

Ces formes cristallines se rapportent à un prisme oblique à base rectangle, fig. 10, très-peu oblique P, M, T dont les arêtes B, D, S sont modifiées par les facettes b, d, s. Les facettes dissymétriques h portent sur les arêtes d'intersection des faces d et M.

## Composition chimique.

or,5 de lévoracémate d'ammoniaque cristallisé ont donné 0,482 d'acide carbonique et 0,297 d'eau.

D'où l'on déduit pour la composition, en centièmes:

Carbone..... 26,3

Hydrogène.... 6,6

La formule

#### C4 H2 O5 Az H4 O

du tartrate d'ammoniaque ordinaire exige :

Carbone.... 26,0

Hydrogène... 6,5

Pouvoir rotatoire. — On a dissous 8gr, 9585 de lévoracémate d'ammoniaque dans 64gr, 728 d'eau. Le poids spécifique de la solution était égal à 1,057, à la température de 18°,2. La solution a été observée, dans un tube de 50 centimètres, à 17 degrés. On a trouvé \( 24°,50 pour la déviation de la teinte de passage.

La même solution, observée avec l'appareil de compensation de M. Soleil, a donné \( \) 10<sup>div</sup>, 2, ce qui répond à 24°,48.

Si, d'après les données précédentes, on calcule le pouvoir rotatoire au moyen de la formule générale

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \epsilon \delta},$$

on trouve  $[\alpha] = 38^{\circ}$ , 195 pour le pouvoir rotatoire moléculaire correspondant à la teinte de passage. Si nous multiplions par  $\frac{23}{36}$  pour obtenir le pouvoir rotatière correspondant au rayon rouge, on a

$$[\alpha]_r = 29^{\circ}, 29^{\circ};$$

or M. Biot a trouvé, pour le pouvoir rotatoire du tartrate neutre d'ammoniaque,

$$[\alpha]_r = 29^{\circ},004.$$

Du reste, j'ai fait une expérience toute semblable à la précédente, dans les mêmes conditions exactement, avec le tartrate d'ammoniaque, et je suis arrivé au même résultat pour la déviation absolue.

J'ajouterai, en terminant cette étude du lévoracémate d'ammoniaque, que, dans une préparation de ce sel, il s'est déposé d'abord des cristaux en tétraèdres irréguliers limpides, mais qui devenaient opaques à l'intérieur dès qu'ils étaient éloignés de la solution. Ces cristaux n'avaient pas du tout la forme ordinaire du lévoracémate. Je n'ai pu mesurer les angles à cause de l'opacité qu'ils ont prise tout de suite. Ces cristaux ne se sont produits qu'une fois : la liqueur renfermait un excès d'ammoniaque; c'est dû peut-être à un état dimorphique du lévoracémate d'ammoniaque. Tout porte à croire que le tartrate d'ammoniaque donnerait des cristaux de même forme. Je ne l'ai point recherché encore.

# Émétique lévoracémique de potasse.

Après avoir préparé le lévoracémate acide de potasse, je l'ai traité par l'oxyde d'antimoine, j'ai fait cristalliser, et il s'est déposé de très-beaux cristaux brillants, limpides, tout à fait semblables d'aspect à l'émétique de potasse ordinaire. Voici la différence : la forme cristalline de l'émétique de potasse tartrique est représentée fig. 11; celle de l'émétique lévoracémique est représentée fig. 12. C'est un prisme droit à base rhombe P, M, T, fig. 13, passant à l'octaèdre par des modifications sur les arêtes B des bases. Mais en général quatre des faces b, ainsi que l'indique la figure, se développent beaucoup plus que les quatre autres, de manière que si on les prolongeait, elles donneraient un tétraèdre.

Si l'on tient le cristal d'émétique tartrique à la main, et qu'on place parallèlement à soi la face g, P étant horizontale, on aura une large face tétraédrique b à sa droite en haut du cristal; elle sera à gauche si l'on a affaire à l'émétique lévoracémique.

Il arrive quelquesois que le cristal est homoèdre, c'est-àdire que les huit saces octaédriques b sont également développées. Alors on ne peut distinguer les cristaux que par le phénomène de la polarisation rotatoire, en les saisant dissoudre dans l'eau. Ce cas d'homoédrie apparente est trèsrare.

Quant aux angles des faces, ils sont les mêmes dans les deux sels.

J'ai préparé l'émétique dextroracémique de potasse, et je l'ai trouvé identique avec l'émétique tartrique. Les facettes hémiédriques sont placées de même, et les angles des faces sont identiques.

Poids spécifique. — J'ai trouvé le poids spécifique de l'émétique tartrique égal à 2,5569, et celui de l'émétique lévoracémique égal à 2,4768. Ces émétiques sont tout à fait insolubles dans l'essence de térébenthine.

Composition chimique. — MM. Dumas et Piria ont donné plusieurs analyses de l'émétique de potasse ordinaire. Ils adoptent pour formule

$$C^{4}H^{2}O^{3}Sb^{2}O^{3} + C^{4}H^{2}O^{5}KO + HO.$$

Ces chimistes ont trouvé en centièmes :

2 grammes d'émétique lévoracémique ont fourni 0,265 d'eau et 1,060 d'acide carbonique.

Ce qui correspond à

Pouvoir rotatoire. — Une solution d'émétique lévoracémique, saturée à 17°,5, a donné dans le tube de 50 centimètres une déviation à gauche de \$\frac{1}{2}61°\$ pour la teinte de passage.

Une solution d'émétique ordinaire, saturée à 17°,2, a donné dans le même tube une déviation de 60 degrés / à droite. Ces solutions étaient les eaux mères de deux cristallisations de ces sels.

On a dissous 5 grammes d'émétique lévoracémique dans

68<sup>gr</sup>,509 d'eau. Cette dissolution a été observée à 19 degrés dans le tube de 50 centimètres. Elle a donné pour la déviation de la teinte de passage \ 55°,30' à gauche.

L'émétique ordinaire, dissous dans les mêmes proportions, et observé à la même température dans le même tube, a donné 55°,30' à droite.

Le poids spécifique de la solution lévoracémique était égal à 1,0447; celui de la solution tartrique était le même.

La formule générale

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ls\hat{\alpha}}$$

donne pour le pouvoir rotatoire de ces émétiques :

$$[\alpha]_j = 156^\circ, 2$$
 émétique lévoracémique;  
 $[\alpha]_j = 156^\circ, 2$  émétique tartrique.

Émétique lévoracémique d'ammoniaque.

Le lévoracémate acide d'ammoniaque, dissous dans l'eau et chaussé avec l'oxyde d'antimoine, donne le lévoracémate double d'ammoniaque et d'antimoine, tout à fait isomorphe avec l'émétique lévoracémique de potasse tétraédrique.

Lorsque l'émétique tétraédrique a cristallisé, si l'on enlève les cristaux, l'eau mère laisse déposer des cristaux d'une forme et d'une composition chimique différente. C'est exactement ce qui a lieu avec la solution de tartrate d'ammoniaque et d'antimoine, lorsqu'on sépare celle-ci des cristaux tétraédriques auxquels elle donne d'abord naissance. Voici l'analyse et la forme de ce nouvel émétique.

Un gramme du sel cristallisé a fourni 0,314 d'eau et 0,515 d'acide carbonique.

Ce qui correspond à

Carbone..... 14,05 pour 100 Hydrogène.... 3,49

a formule

 $C^4H^2O^5Sb^2O^3 + C^4H^2O^5AzH^4O + 4HO$ 

ige

 Ties.

F gri

: 32

36

F.

W.

4

i

Cet émétique s'esseurit avec la plus grande facilité. Sa forme cristalline est représentée sig. 14. Le même émétique, mais préparé avec la solution tartrique, est représenté senté sig. 15.

C'est un prisme droit à base rhombe P, M, M portant des modifications sur les arêtes des bases. Elles devraient être au nombre de huit conduisant à un octaèdre. Il n'y en a que quatre en réalité, et, prolongées, elles formeraient un tétraèdre irrégulier. Le tétraèdre de la fig. 15 est symétrique du tétraèdre de la fig. 14. J'ai donné dans mon premier travail les angles des faces. Ils sont les mêmes dans les deux sels.

#### Lévoracémate de chaux.

Lorsqu'on traite la solution d'un lévoracémate par un sel de chaux, il se dépose après quelque temps, si les liqueurs sont très-étendues, de petits cristaux brillants, durs, très-nets, ayant la forme de prismes droits à base rhombe, portant les modifications sur les angles. Quelquefois l'octaèdre est bien déterminé, parce que les faces des pans ont disparu. Il est impossible d'assigner la moindre différence entre la forme cristalline, la solubilité, les particularités de la formation de ce sel et les propriétés correspondantes du dextroracémate ou tartrate de chaux. Ici rien n'annonce l'hémiédrie. On peut obtenir assez facilement des cristaux assez gros pour en faire une étude attentive. Les cristaux sont toujours homoèdres. Il est bien certain cependant que le lévoracémate de chaux est fort distinct du dextroracémate. Ainsi, mêlé au dextroracémate, il donne immédiatement du racémate de chaux, qui se distingue si facilement du tartrate ou du lévoracémate.

J'ai insisté précédemment sur la propriété curieuse que possède ce sel de dévier à droite le plan de polarisation de la lumière quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique, tandis que le tartrate dévie à gauche.

Il arrive très-souvent, lorsqu'on précipite le lévoracémate de chaux, le dextroracémate ou le tartrate, qu'il se dépose d'abord une très-grande quantité de petits cristaux en aiguilles excessivement déliées, groupées et divergentes à partir d'un centre, formant de petites houppes soyeuses. Ces houppes disparaissent du jour au lendemain, et, à leur place, on trouve le sel de chaux octaédrique en cristaux isolés. J'ai analysé ce sel de chaux en houppes, et je lui ai trouvé la composition du tartrate de chaux

$$C^4H^2O^3CaO+4HO.$$

Le tartrate de chaux, le lévoracémate de chaux sont donc dimorphes. Je n'ai pu, même au microscope, distinguer la forme cristalline de ces petites aiguilles.

Composition du lévoracémate de chaux.

Un poids de matière = 1<sup>gr</sup>,000 a fourni 0,4215 d'eau et 0,544 d'acide carbonique.

Ce qui donne en centièmes:

Carbone...... 14,8

Hydrogène..... 4,69

M. Dumas a trouvé dans une analyse du tartrate de chaux:

La formule

 $C^4 H^2 O^5 Ca O + 4 HO$ 

exige, en supposant que la chaux reste à l'état de carbonate:

Carbone....... 13,8

Hydrogène...... 4,6

Le lévoracémate de chaux en houppes a fourni :

Carbone ...... 15,7 Hydrogène ..... 4,7

## Lévoracémate de soude et d'ammoniaque.

Nous avons étudié déjà la forme cristalline de ce sel, comparée à celle du dextroracémate, en commençant ce Mémoire. Lorsque ce sel a été purifié par une ou deux cristallisations nouvelles, ainsi que je l'ai expliqué précédemment, il a exactement le même pouvoir rotatoire que le tartrate en valeur absolue.

On a observé, dans un tube de 50 centimètres, à la température de 16°,5, la solution suivante:

Poids de l'eau = 
$$60^{87}$$
, 270  
Poids du sel =  $30^{87}$ , 135

La déviation de la teinte de passage a été de 49°,8 à a gauche. Le poids spécifique de la solution était, à 15°,5, de 1,1499. En calculant le pouvoir rotatoire d'après la formule

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ls\delta}$$

où  $\alpha$  désigne la déviation obtenue 49°,8, l la longueur du tube,  $\varepsilon$  la proportion en centièmes du sel,  $\delta$  le poids spécifique réel de la solution, on a :

$$[\alpha]_j = 26^\circ, 0$$
 (teinte de passage).

Poids spécifique. — J'ai trouvé pour poids spécifique du lévoracémate, du tartrate et du dextroracémate de soude et d'ammoniaque sensiblement le même nombre. La moyenne est égale à 1,576.

Solubilités comparées du lévoracémate et du dextroracémate de soude et d'ammoniaque.

Deux tubes pleins de gros cristaux de ces sels ont été placés dans la glace. On y a ajouté de l'eau froide, et, une heure et demie ou deux heures après, on a versé ces solutions rapidement dans deux capsules dont les tares avaient été faites. Le poids de la solution de dextroracémate était de 15<sup>81</sup>,444, celui de la solution de lévoracémate était de 15<sup>81</sup>,189. On a ensuite évaporé dans l'étuve à eau bouillante jusqu'à ce qu'il n'yeût plus aucune perte appréciable à la balance. Il a fallu chausser plus de vingt heures pour arriver à ce terme. Les solutions perdent une quantité très-sensible d'ammoniaque dans cette opération. On a trouvé ainsi que la solution de dextroracémate saturée à o degré rensermait 15,17 pour 100 de sel séché à 100 degrés, et que la solution de lévoracémate en rensermait 15,13 pour 100.

Afin de savoir à quel poids de sel cristallisé correspondaient ces nombres, il fallait rechercher combien les sels cristallisés perdaient de leur poids quand on les chaussait dans l'étuve à eau bouillante.

4gr,093 de dextroracémate ont perdu 1,070, et 4,032 de lévoracémate ont perdu 1,138, ce qui correspond à 28,61 et 28,22 pour 100. On déduit de ces nombres, que 21,25 et 21,09 sont les poids de sels cristallisés qui répondent à 15,17 et 15,13 de sels séchés à 100 degrés. En résumé, 100 grammes de solution lévoracémique saturée à 0 degré, renferment 21gr,09 de lévoracémate de soude et d'ammoniaque cristallisé; et 100 grammes de solution dextroracémique saturée à 0 degré, renferment 21gr,25 de dextroracémate de soude et d'ammoniaque cristallisé.

Les résultats précédents montrent de nouveau combien sont identiques toutes les propriétés des lévoracémates et des dextroracémates ou tartrates, tant qu'il ne s'agit pas du pouvoir rotatoire, de la forme cristalline, ou de la pyroélectricité.

### Lévoracémate de soude et de potasse.

Si l'on sature deux poids égaux d'acide racémique, l'un par la soude, l'autre par la potasse, que l'on fasse cristalliser la liqueur, il se dépose deux espèces de sels, le lévoracémate et le dextroracémate de ces deux bases, en poids égaux. Il suffit, pour s'en assurer immédiatement, de prendre un seul cristal, de le dissoudre et de le précipiter par un sel de chaux. Il ne se formera pas de racémate de chaux, mais du lévoracémate ou du dextroracémate.

Les cristaux sont isomorphes avec le sel double de soude et d'ammoniaque, étudié précédemment fig. 1 et 4.

J'ai préparé le lévoracémate de soude et de potasse, avec l'acide lévoracémique isolé, et j'ai obtenu un sel identique avec les cristaux hémièdres à gauche, qui se déposent quand on essaye de faire le racémate de soude et de potasse par le procédé que nous venons d'indiquer. Le lévoracémate a tout à fait la forme, les propriétés et le pouvoir rotatoire, en valeur absolue, du sel Seignette. Seulement, il est hémièdre à gauche au lieu de l'être à droite.

Les cristaux de lévoracémate et de dextroracémate de soude et de potasse, obtenus en essayant de faire le racémate double de ces deux bases, dissèrent de ces sels obtenus directement avec les acides lévoracémique et tartrique isolés, en ce que, dans le premier cas, les facettes hémiédriques existent toujours, tandis qu'elles sont souvent absentes dans le second cas, dans le sel Seignette ordinaire, par exemple.

Il y a encore une autre remarque à faire sur les deux sels en question obtenus en essayant de faire le racémate de soude et de potasse, c'est que les cristaux sont souvent homoèdres en apparence, parce que les facettes hémiédriques se développent à gauche comme à droite. L'homoédrie est même quelquefois bien réelle. Car j'ai obtenu des cristaux homoèdres isolés, qui, par le sel de chaux, donnaient du racémate de chaux, ce qui prouve que le lévoracémate avait cristallisé avec le dextroracémate. Mais généralement l'homoédrie n'est qu'apparente, ce que l'on reconnaît avec le sel de chaux ou par une étude très-soignée de la forme cristalline. Ainsi, j'ai dessiné, fig. 16, l'extrémité d'un cristal de dextroracémate de soude et de potasse. Le prisme droit à base rectangle, forme primitive du cristal, dont

ABCD est la coupe par un plan perpendiculaire, est modifié sur les quatre arêtes verticales, projetées aux points A,B,C,D par trois facettes à droite et deux seulement à gauche, en plaçant devant soi la face dont DC est la projection. En outre, toutes les intersections, au nombre de dix, de ces faces modifiantes avec la base T, sont tronquées, excepté les arêtes d'intersection de la face T avec les deux faces K.

On voit qu'ici encore l'hémiédrie est indiquée; seulement, elle a revêtu un autre caractère. Comme les faces projetées en K étaient très-peu larges comparées aux autres, le cristal paraissait d'une parfaite symétrie et d'une grande régularité. En en détachant une partie, j'ai très-bien reconnu qu'il donnait un sel de chaux grenu, octaédrique, que, mêlé à du dextroracémate de chaux, il n'y avait pas formation de racémate de chaux, tandis que ce dernier sel prenait naissance dès qu'on mêlait la solution de cette portion de cristal, additionnée d'un sel de chaux, avec le lévoracémate de cette base.

Je ne m'arrêterai pas davantage à l'étude comparée des lévoracémates et des dextroracémates ou tartrates. Je dirai seulement que j'ai fait une étude détaillée de plusieurs autres lévoracémates, et que je suis toujours arrivé aux mêmes résultats généraux. Je citerai principalement le lévoracémate de potasse, le lévoracémate acide de potasse, le lévoracémate acide d'ammoniaque, le lévoracémate neutre et le lévoracémate acide de baryte.

### Racémates.

Tout annonçait, d'après les résultats que nous venons d'exposer, que les racémates, c'est-à-dire les sels que l'on peut regarder comme la combinaison des lévoracémates avec les dextroracémates, ne seraient jamais hémièdres, et ne

dévieraient point le plan de polarisation des rayons lumineux. J'ai fait une étude attentive de la forme cristalline de trois beaux sels, le racémate de potasse, le racémate de soude, le racémate de potasse et d'antimoine. Les cristaux sont parfaitement homoèdres. Pour chacune de ces substances, j'ai obtenu des cristaux complets, où toutes les faces étaient bien développées, et je n'ai jamais vu qu'il y eût la moindre dissymétrie dans la forme. On pourrait objecter peut-être que l'hémiédrie, ou mieux la cause interne qui la produit, existe quand même il y a homoédrie géométrique. Mais que l'on prenne le plus petit cristal, isolé, de chacun de ces sels, qu'on le dissolve et qu'on précipite par un sel de chaux, c'est du racémate de chaux qui prendra naissance, ce qui prouve que les dernières molécules du sel renferment de l'acide racémique. J'ai représenté les trois sels dont il s'agit, fig. 17, 18 et 19. La fig. 18 ne représente que la moitié du cristal de racémate de soude. Ce sont les dessins exacts de cristaux nombreux sur chacun desquels il y avait toutes les faces qu'indiquent les figures, et aussi régulièrement développées.

Nota. J'ai fait accompagner la présentation de ce travail d'un grand nombre d'échantillons très-bien cristallisés avec les formes cristallines taillées en liége, dont j'ai coloré diversement les faces qui ne sont pas identiques. Voici la liste de tous ces produits, à l'aide desquels on peut voir tout de suite l'identité des tartrates et des dextroracémates, et la relation de forme des dextroracémates et des lévoracémates:

Lévoracémate de chaux.

Lévoracémate de plomb.

Lévoracémate de soude et de potasse.

Lévoracémate de soude et d'ammoniaque.

Émétique lévoracémique de potasse.

Émétique lévoracémique de potasse.

Éniétique lévoracémique d'ammoniaque.

Correcémate acide de potasse.

Lévoracémate d'animoniaque

Lévoracémate de polasse.

Acide lévoracémique.

Émétique dextroracémique d'ammoniaque Dextroracémate de soude et d'ammoniaque Dextroracémate de soude et de potasso. Émétique dextroracémique de potasso. Dextroracemate acide d'ammoniaque. Dextroracémate acide de potasse. Dextroracémate d'ammoniaque. Dextroracémate de potasse. Dextroracémate de plomb. Dextroracémate de chaux. Acide dextroracémique. Tartrate de soude et d'ammoniaque. Tartrate de plomb. Tartrate de soude et de potasse. Tartrate acide d'ammoniaque. Émitique de potasse. Émitique d'ammoniaque. Tartrate acide de potasse. Tartrate d'ammoniaque. Tartrate de potasse. Tartrate de chaux. Acide tartrique.

Acide racémique par la combinaison des acides dextroracémique et lévoracémique.

Racémate de potasse.

Racémate de soude.

Racémate de potasse et d'antimoine.

Considérations sur la relation du phénomène de la polarisation rotatoire avec l'hémiédrie.

Dans l'étude de la corrélation de l'hémiédrie avec le phénomène de la polarisation rotatoire, il est nécessaire de distinguer deux espèces d'hémiédrie, et j'appelle sur ce point, d'une manière spéciale, l'attention des physiciens et des géomètres. Il y a une hémiédrie que l'on pourrait appeler hémiédrie superposable, dont la boracite, le spath d'Islande, l'azotate de soude, etc., nous offrent des exemples. La boracite cristallise en cubes portant quatre facettes sur les angles qui conduisent à un tétraèdre régulier. Le spath d'Islande, l'azotate de soude cristallisent en rhomboèdres dérivant du prisme hexagonal. Ce sont là des substances hémiédriques; mais il faut noter que tous les tétraèdres réguliers sont superposables, que tous les rhomboèdres de même angle le sont également. On ne peut pas construire, par la pensée, un rhomboèdre identique avec celui du spath d'Islande, et qui ne lui soit pas superposable. On ne peut pas imaginer un cube, passant à un tétraèdre régulier, non . superposable à celui de la boracite. J'en dirais autant d'une substance qui cristalliserait en tétraèdres du système du prisme droit à base carrée.

Il y a un second genre d'hémiédrie dont l'acide tartrique et les tartrates offrent des exemples. Toutes ces substances sont hémiédriques, mais à chacune de leurs formes cristallines en correspond une autre identique dans toutes ses parties respectives, et qu'on ne peut cependant lui superposer. Et non-seulement ces formes, qui ressembleraient aux premières comme la main gauche ressemble à la main droite, sont possibles; elles existent réellement. Ce sont les formes cristallines de l'acide lévoracémique et des lévoracémates. Comme autre exemple de ce second genre d'hémiédrie, que l'on pourrait appeler hémiédrie non superposable, je citerai les deux variétés plagièdres du cristal de roche. Elles représentent deux polyèdres symétriques non superposables, et il y a entre elles la relation que l'on trouve entre la forme cristalline d'un tartrate et celle du lévoracémate correspondant.

J'ajouterai que, jusqu'ici, nous voyons que là où il y a hémiédrie superposable, la propriété rotatoire n'existe pas, et qu'elle existe, au contraire, dans les cas où il y a hémiédrie non superposable. En est-il toujours ainsi? C'est à l'expérience de répondre.

La cause qui produit l'hémiédrie peut avoir deux origines distinctes. Elle peut résider dans la molécule chimique elle-même, et se transporter à toutes les combinaisons de cette molécule. C'est ce qui a lieu pour l'acide tartrique et l'acide lévoracémique.

La dissymétrie de la forme peut, d'autre part, n'être qu'une conséquence du mode d'agrégation des molécules dans le cristal, ce qui a lieu probablement dans le quartz. Or, dans ce dernier cas, la structure cristalline une fois détruite, il n'y a plus de dissymétrie, il n'y a plus de phénomène de polarisation rotatoire possible, et la substance, à l'état de dissolution, ne peut dévier le plan de polarisation de la lumière. Elle le déviera à l'état cristallisé.

Dans le cas même où la dissymétrie existerait dans la molécule chimique, par suite d'un arrangement spécial des atomes dans cette molécule, il pourrait arriver que la substance ne déviât pas à l'état de dissolution. Je suppose, en effet, que l'on ait affaire à un sel hydraté, et que la dissymétrie de la molécule provienne de la position, dans le groupe moléculaire, des atomes d'eau. Il peut se faire qu'au moment de la dissolution du sel dans l'eau, les atomes d'eau se séparent du groupe salin, et que, par suite, la dissymétrie de la molécule n'existe plus. C'est probablement le cas du sulfate de magnésie et aussi du formiate de strontiane, sur lequel je reviendrai en détail dans un Mémoire spécial. Le sulfate de magnésie cristallise en prisme rhomboïdal droit, portant des modifications sur les arêtes des bases. Il n'y a que deux facettes à chaque extrémité, au lieu de quatre, et, par leur prolongement, elles conduisent à un tétraèdre irrégulier.

Nous sommes ici dans le cas d'une dissymétrie qui entraîne avec elle la déviation du plan de polarisation de la lumière. J'ai constaté cependant que ce sel dissous ne déviait pas d'une manière sensible, ainsi que le prouve l'expérience suivante:

On a dissous  $40^{gr}$ , 605 de sulfate de magnésie cristallisé,  $80^{3}$  MgO + 7HO, dans 129 $^{gr}$ , 040 d'eau. Le poids spécifique de la solution était 1,1239.

Cette solution, observée dans un tube de 50 centimètres, directement ou avec la double plaque de M. Soleil, n'a produit aucun indice sensible de déviation. En calculant, d'après le pouvoir rotatoire du tartrate de soude, la déviation qu'aurait fournie ce sel dans les mêmes conditions, on trouve

$$\alpha_r = 27^{\circ},6$$
  
 $\alpha_j = 36^{\circ}, \iota$  (teinte de passage).

Le sulfate de zinc est isomorphe avec le sulfate de magnésie. Je n'ai pas trouvé que sa solution déviât le plan de polarisation. On a dissous 138<sup>gr</sup>,341 de ce sel dans 105<sup>gr</sup>,807 d'eau. Dissous dans ces mêmes proportions, le tartrate de soude aurait donné 108 degrés de déviation pour la teinte de passage, d'après le pouvoir rotatoire donné par M. Biot pour ce tartrate.

Je dois ajouter que, pour le cas spécial de ces deux sulfates, il y a une observation particulière à faire. La forme de ces sels est un prisme droit à base rhombe; mais ce prisme dissère excessivement peu du prisme droit à base carrée. Car l'angle du prisme rhombique est de 91 degrés environ. On conçoit donc que le tétraèdre auquel conduisent les facettes hémiédriques est un tétraèdre excessivement voisin d'un tétraèdre du prisme droit à base carrée, et la dissymétrie qui conduit à un tel tétraèdre, d'après ce qui précède, pourrait ne pas entraîner de déviation du plau de polarisation.

#### DETAIL

Des expériences faites par la Commission de l'Académie des Sciences pour rérifier les relations établies par M. PASTEUR, entre les actions rotatoires de ses deux nouveaux acides, et celle qu'exerce l'acide tartrique cristallisé.

(Cette Commission était composée de MM. Dunas, REGNAULT, BALARD et BIOT Rapporteur [\*]).

Les observations de M. Pasteur l'ont conduit à conclure que, dans les phénomènes rotatoires, la molécule d'acide dextroracémique agit exactement comme une molécule d'acide tartrique; et la molécule d'acide lévoracémique, comme si elle était l'image de l'autre, vue dans un miroir. Nous allons exposer les expériences que nous avons faites pour vérifier cet énoncé.

Les pouvoirs rotatoires des deux acides doivent être nécessairement complémentaires l'un de l'autre, parce que leur somme est neutre dans l'acide racémique. Il sussit donc d'en étudier un seul : nous avons choisi le lévoracémique, comme représentant une individualité nouvelle, dont les caractères propres étaient surtout essentiels à constater.

<sup>[\*]</sup> Cette Note avait été rédigée à l'appui du Rapport sait à l'Académie des Sciences sur le Mémoire de M. Pasteur, Rapport qui a été inséré aux Comptes rendus, tome XXIX, no 17, séance du 22 octobre 18.19. Les détails de calcul qu'elle renserme, et la série des épreuves expérimentales qui s'y trouvent exposées, ont paru pouvoir être placés utilement dans les Annales, à la suite du Mémoire même, comme confirmation de la découverte que M. Pasteur y a presentée. Nous avons apporté seulement à la rédaction de cette Note les modifications pécessaires pour qu'el!e pût se lire isolément

M. Pasteur nous avait remis une solution aqueuse d'acide qui avait déjà servi à ses recherches. Le volumétait plus que suffisant pour tous les essais que nous vou tenter. Mais M. Pasteur ne se rappelait plus quel en le dosage. En conséquence, partant des analogies qu'il lui-même constatées, nous nous sommes décidés à le culer d'après sa densité, comme nous aurions fait pour solution tartrique; et ayant mesuré cet élément avec so nous l'avons pris pour donnée unique de toutes nos déter nations ultérieures. Une telle continuité de dérivation fo nissait évidemment l'épreuve la plus sévère que l'on faire subir aux résultats annoncés par M. Pasteur.

Pour effectuer ces expériences, on s'est appuyé, com l'avait fait M. Pasteur, sur les formules qui sont consign dans deux Mémoires insérés parmi ceux de l'Académie s les titres suivants:

Méthodes mathématiques et expérimentales pour cerner les combinaisons chimiques définies ou non défin qui agissent sur la lumière polarisée, tome XV, page

Mémoire sur plusieurs points fondamentaux de mé nique chimique, tome XVI, page 229.

Nous supposerons que l'on a ces Mémoires sous les ye et nous indiquerons à mesure les pages de chacun d'eux se trouvent les documents que nous aurons besoin d extraire.

Ainsi nous emploierons d'abord deux tableaux nombres qui se trouvent aux pages 125 et 129 du tome? Le premier sert pour trouver le dosage des soluti aqueuses d'acide tartrique cristallisé, quand on con leurs densités apparentes observées dans le verre, rel vement à l'eau supposée à la température centésin de 4°,1. Le second sert pour réduire à ce point comn les densités apparentes observées dans d'autres états de température.

En appliquant ceci à la solution aqueuse d'acide léve

**lémique L**, qui nous avait été remise par M. Pasteur, nous vons trouvé par l'expérience, à la température de 17 degrés :

té apparente dans verre δ<sub>α</sub>.....

 $\log \delta_a = 0.0860404$ ;  $\delta_a = 1,219103$ ; t =

ur de réduction

For 17°, page 129.  $\log \delta_r = 1,9995547$ 

ité réduite à la tem-

'F rature de  $4^{\circ}$ , 1....  $\log \delta_{1} = 0.0855951$   $\delta_{2} = 1.217853$ 

vec cette densité réduite, le tableau de la page 125 donne :

portion d'acide dans l'unité de

oids de la solution  $L_1 = 0,42058$   $\log \epsilon_1 = 1,62384$ 

portion d'eau.....  $e_1 = 0.57942$   $\log e_1 = 1.76299$ 

Ayant exposé les détails de ce premier calcul, nous rapporterons seulement les résultats de ses analogues qui nous deviendront ultérieurement nécessaires, et dont nous donnerons les éléments.

D'après l'identité d'application annoncée par M. Pasteur, nous avons formé directement une solution aqueuse d'acide tartrique cristallisé  $T_1$ , dont le dosage fût, aussi approximativement que possible, conforme aux valeurs précédentes, et nous en avons pris de même la densité  $d_{r_1}$ . Nous avons eu, pour ces éléments:

ortion d'ac. tarne, dans l'unité oids de la solu-

T<sub>1</sub>......  $\epsilon'_1 = 0.419725$   $\log \epsilon'_1 = 1.6229648$   $\log \delta_1 = 0.085$ rtion d'eau....  $\epsilon'_1 = 0.580275$   $\log \epsilon'_1 = 1.7636338$   $\delta_{11} = 1.217$ 

La densité de T<sub>1</sub>, réduit à 4°, 1, a été trouvée de 1,21765; bien peu dissérente de la lévoracémique à laquelle nous voulions la comparer. Avec cette densité, le tableau des dosages de la page 125 donnerait:

$$\epsilon'_1 = 0,42025$$

$$e'_{1} = 0,57975$$

Malgré les soins que nous avons pris, nous pourrions difficilement répondre de la petite différence qui se trouve entre cette évaluation et celle qui est déduite du dosage par la balance; d'autant que la densité a été prise après que la solution avait été filtrée pour la débarrasser de quelques impuretés dont le poids était inappréciable. Toutefois nous nous en tiendrons au dosage donné par la balance, l'altération ne pouvant avoir, sur les observations optiques, un effet assez sensible pour être constaté avec quelque probabilité.

Nous allons maintenant suivre ces données primordiales a travers toute la filière de raisonnements et d'expériences que nous leur avons fait parcourir. Pour que l'on aperçoive plus évidemment la correspondance des résultats successifs qui s'en déduisent, nous les présenterons alignés en face les uns des autres dans deux colonnes placées en regard.

SOLUTIO	N D'ACIDE LÉVOR	ACÉMIQUE L.	SOLUT	FION D'ACIDE TAR?	rique t,
Longueur	ions de l'observat du tube ure	$l=519^{mm},80$	Longueur	ons de l'observati du tube	$l=519^{mm},8$
AZIMUT de déviation. «	TEINTE de l'image ordi- naire. O	TEINTE  de l'image extraordinaire. E	AZIMUT de déviation. &	TEINTE de l'image ordi- naire. O	TEINTE de l'image extraordinaire E
0° 24,8	ment.	Blanc légèrem. verdâtre. Sensiblem nul.		Blanc sensible- ment. Blanc presque total.	verdatre.
	i à travers le verr isα,			i travers le verre s α	•

Les teintes O, E, données par les deux solutions, se cor-

respondent dans tous les azimuts positifs et négatifs, entre des limites d'écart pareilles que l'on n'a pas cherché à rapprocher. Ceci confirme donc déjà la similitude d'action optique des deux acides, annoncée par M. Pasteur.

Maintenant, pour constater jusqu'à quel point ces observations s'accordent avec les lois physiques générales, qui sont propres aux solutions tartriques, il faut recourir aux pages 268 et 269 du tome XVI des Mémoires de l'Académie. On y voit que le pouvoir rotatoire absolu de l'acide tartrique, pour la lumière transmise à travers le même verre rouge, et pour une épaisseur de 100 millimètres, est exprimé par la formule suivante:

$$[\alpha]_r = A + Be;$$

où l'on a

$$B = + 14^{\circ}, 3154 \log B = 1,1558040$$

e est la proportion pondérale de l'eau, dans l'unité de poids de la solution; B est un facteur constant, A est un coefficient variable avec la température, et qui, entre les limites où toutes nos expériences ont été faites, a les valeurs ici rapportées:

TEMPÉRATURE.	VALEURS DE A.	DIFFÉRENCES pour 1 degré.
18 19 20 21 22 23 24	- 0,50314 - 0,38895 - 0,27840 - 0,17132 - 0,06753 + 0,03309 + 0,13068	+ 0,11419 + 0,11055 + 0,10608 + 0,10379 + 0,10062 + 0,09759

Quand la valeur de  $[\alpha]$  aura été calculée par ces expressions, pour les conditions dans lesquelles chaque expérience est faite, on aura la déviation actuelle  $\alpha$ , propre au rayon transmis à travers le verre rouge, par la formule générale :

$$\alpha_r = [\alpha] \cdot ls\delta$$
,

où d'représente la densité de la solution,  $\varepsilon$  la proportion d'acide tar du tube d'observation exprimée en parties du décimètre pris pou faudra intervertir le signe de  $\lceil \alpha \rceil_r$ .

Nous allons donner ici le détail de ce calcul appliqué à chacune de expériences suivantes, ce qui nous permettra de n'en rapporter que l

Solution d'acide lévoracémique.

Calcul de [\alpha]		$\log B = 1,1558040$ $\log c = 1,7629935$
A pour 20°,5	$Be = +8^{\circ},29464$ $-0^{\circ},22486$	$\log Be = \overline{0,9187975}$
A intervertir	$[\alpha]_r = + \overline{8^{\circ}, 0698}$	$\log[\alpha] = 0.9068628 - \log l = 0.7158363$ $\log \epsilon = 1.6238486$ $\log \delta = 0.0855951$
Déviation calculée Déviation observée	$\alpha_r = -21^\circ,485$ $-21^\circ,925$	$\log \alpha_r = \overline{1,3321428} -$
Excès de l'observation	+ 0°,540 da	ns son sens propre.

Dans les deux cas, la déviation observée est en excès sur la calculée bablement provenir, en très-grande partie, de ce que la températur pendu dans le cabinet d'observation avant qu'on y entrât, tandis qu haute par le contact des mains, lorsque nous prenions nos tubes, qu Par exemple, si l'on supposait que cette température a pu être ains on trouverait pour la solution lévoracémique  $\alpha_r = -22^\circ,084$ , ences avec l'observation ne seraient plus pratiquement certaines. O rigoureusement homogène. Or la nature de la lumière rouge, qu absolument constante; et, selon qu'elle est occasionnellement un pe mente ou décroît de quantités très-petites, mais appréciables, qu riences que nous venons de calculer. Il n'est pas rare que cette seul  $\alpha_r$ , données par deux séries consécutives, composées chacune de di

Ayant terminé la comparaison précédente, nous avons repris le le poids de ce liquide y fût à celui de l'acide tartrique comme 3 à resistant avec apprent M. Posteur p'avoit per comme 6

sives, auxquelles heureusement M. Pasteur n'avait pas songé.

Elles se fondent sur les mutations considérables qu'éprouve le pou nellement l'acide borique dans l'eau où on l'a dissous. Les plus petite dans ce pouvoir, des modifications sensibles à l'œil. On voit qu'il aug n'est plus perceptible quand la proportion de l'acide borique s'élèv trique qui s'y trouve contenue dans l'unité de poids; et l la longu mité. Dans les applications aux solutions d'acide lévoracémique

nos solutions, et nous supposerons qu'on l'effectue de même dans résultat.

## Solution d'acide tartrique.

Calcul de $[\alpha]$		$\log B = 1,1558$
		$\log e = \bar{1},7636$
	$Be = + 8^{\circ}, 30687$	$\log Be = \overline{0,9194}$
A pour 20°,5	- 0°,22486	
	$[\alpha] = + \overline{8^{\circ}, 0820}$	$\log [\alpha] = 0.9075$
l=5,1985		$\log l = 0.7158$
		$\log \varepsilon = 1,6229$
		$\log \delta = 0.0851$
Déviation calculée	$\alpha_r = +21^{\circ},452$	$\log \alpha_r = \overline{1,3314}$
Déviation observée	$+22^{\circ},150$	
Excès de l'observation	$+ 0^{\circ}.608$	

et cet excès est à peu près le même dans son sens propre. Il doit pemployée dans le calcul était celle qu'indiquait un thermomètre la température de la solution pouvait avoir été rendue un peu pétaient en métal et d'un petit calibre, pour les disposer sur l'appar élevée accidentellement de  $2^{\circ}$ ,1, ce qui rendrait le coefficient A mour la solution tartrique  $\alpha_r = +22^{\circ}$ ,041, résultats dont les di doit remarquer aussi que le verre rouge ne transmet pas une lum prédomine dans la radiation atmosphérique, n'est pas non plus réfrangible, ou moins réfrangible, la déviation qu'elle subit a produisent des écarts de l'ordre que nous remarquons dans les ex cause produise des variations soudaines de  $\pm$  0°,5 dans les valeurs

observations bien d'accord entre elles. résidus de nos deux solutions pour les étendre d'eau, de manière Cela avait pour but de la faire servir à des épreuves bien plus d

voir rotatoire de l'acide tartrique, lorsque l'on introduit additiquantités d'acide borique appréciables à la balance, apportent de mente, et que sa spécialité de dispersion commence à s'altérer. Seulement à 2/1000 en poids. Dès lors, les déviations des rayons simplement à 2/1000 en poids.

reprennent sensiblement les lois de dispersion générales; et leur grandeur croît continûment à mesure que la dose d'acide borique augmente, sans autre limite que celle qui est attachée à sa condition de solubilité.

L'influence de la température devient aussi beaucoup moindre que pour les solutions purement tartriques. Le pouvoir rotatoire absolu de l'acide tartrique, dans ces solutions ternaires, varie avec les proportions pondérales des trois éléments qui les composent. Les lois numériques suivant lesquelles ces changements s'opèrent ont été reconnues par l'expérience, sinon pour des proportions quelconques des trois ingrédients, du moins pour les séries de solutions où la quantité absolue de l'acide borique varie seule, relati-vement aux deux autres ; le poids de l'eau et celui de l'acide tartrique conservant un rapport constant dans toutes les solutions comparées. Ce fait a été établi par l'expérience sur trois séries ainsi constituées, pour lesquelles les poids respectifs de l'eau et de l'acide tartrique étaient entre eux comme 1,03673 à 1,3 à 1,5 à 1. Dans ces trois cas, la relation numérique obtenue a été assez continue et assez précise, pour que la déviation exercée sur le rayon rouge, par chacune des solutions qui s'y trouvaient comprises, pût s'en conclure aussi exactement que par l'expérience même (1). Quant aux déviations des teintes de passage, leur rapport avec celles du rayon rouge rentre dans les lois communes à la généralité des corps doués de pouvoirs rotatoires. Il est très-approximativement 30.

Ces faits offraient une épreuve très-sévère des résultats annoncés par M. Pasteur. Suivant lui, son acide dextroracémique se présente comme en tout point identique à l'acide tartrique ordinaire. Il devra donc, si l'assertion est vraie, se combiner comme lui avec l'acide borique, et produire alors sur la lumière polarisée des phénomènes pareils. Or, des expériences antérieures nous avaient appris que l'acide racémique, mis en présence de l'acide borique, reste neutre pour la lumière polarisée. Donc, en admettant l'identité supposée, l'acide lévoracémique, mis en présence de l'acide borique, devra agir sur la lumière polarisée exactement comme l'acide tartrique, sauf le sens inverse des dévia-

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 3º série, tomes X et XI, pages 89 et 112, tableaux.

tions. La conséquence est logiquement rigoureu reste plus qu'à voir si l'expérience la consirme.

Ici nous irons au-devant d'une pensée qui des rellement se présenter à beaucoup de personnes. l'acide lévoracémique, dissous dans l'eau, agit s mière polarisée exactement de même que le tartri l'opposition de sens, ne devra-t-il pas nécessaires encore de même quand il sera mis en présence c borique, en sorte que la seconde épreuve serait si Mais cette induction, qui paraîtrait n'être qu'une tion très-légitime de la constance qu'on observe rapports des capacités de saturation, dans les com définies, d'ordre semblable, pourrait se trouver. on l'étendait aux combinaisons indéfinies, qui dans l'état de liquidité. Car des expériences faite de nous, mais qu'il n'a pas encore publiécs, lui or qu'un même corps, d'abord cristallisé, puis re lement amorphe par la fusion, sans rien perdre de cipes pondérables, peut, dans ces deux états, c même action sur l'eau, et en exercer une toute c sur d'autres corps, au moins temporairement.

Pour réaliser cette nouvelle épreuve par l'acide

nous avons procédé de la manière suivante :

Nous avons pris ce qui nous restait des deux tartrique et lévoracémique T1, L1, déjà comparé les avons pesées avec beaucoup de soin dans des fiole bouchant à l'émeri, dont nous connaissions le pe pre; et nous avons obtenu par dissérence les poids a ces deux solutions. De là, nous avons conclu, d'aj dosage, les poids absolus d'acide et d'eau que chac tenait, et nous y avons ajouté les quantités d'eau né pour que le poids de ce liquide y devint triple de l'acide, ce qui les faisait rentrer dans la deuxiè de solutions tartroboriques, dont l'action sur la polarisée était déjà connue. Nous avons eu ainsi de velles solutions, l'une purement tartrique, l'autre p lévoracémique, dont les dosages pour l'eau et l'acid pareils, et de plus identiques à celui d'une des sér: périences que nous voulions leur faire reproduit Îes appellerons T2 et L2. Nous rapportons ici la t opérations qui ont servi à les obtenir; et nous y les observations diverses auxquelles nous les avons sc avant que l'acide borique y fût introduit.

*Soluti* Évalu)

Proport io 697
Poids ali 1772

Eau ajo 2469

Compos

Calcul c

Proport

Les ( des log<sub>io</sub>

> Dens: 4096 Avec 8373

229

Les tous

Solution E sensi

Déviati La mêr

Excès de

Dan
Ces éc,contin
lévora
action

Il navec l'tre. avions tre deman existan connappuis

æt .		( 801 )	,	_	
on la lation	évoracémique. — Po n des poids absolus		du posants, d'ap 2,0826418		
	de dosage	$\log \epsilon_i =$		_	
osolus	s d'acide et d'eau.	$\log A_i = A_i =$	1,7064904 50 <sup>51</sup> ,8734	$\log E_i = E_i =$	1,845 70gr,0
ditee.				$\mathbf{E}_2 = 1$	$\frac{151^{gr}, q}{151^{gr}}$
i = it. de	la nouvelle solutio		ls de l'acide ls de l'eau	$.  A_2 =$	50 <sup>51</sup> ,8 151 <sup>51</sup> ,9
ts ===1		Doid	le total	T	OO2gr 7

 $\log L_2 = \frac{2,3070637}{1,3994267}$   $\log L_2 = \frac{2,307}{1,874}$   $\log e_2 = \frac{1,874}{1,874}$  d'acide  $\epsilon_2 = 0,250857$  d'eau  $\epsilon_2 = 0,749$ 

 $\log E_2 = 2,181$ 

deux solutions L2, T2, se trouvent ainsi amenées fort approx arithmes ici obtenus, on trouve:

 $e_2 = \epsilon_2.2,98633$ 

**Densit**é observée, réduite à  $4^{\circ}$ ,  $1 \quad \delta_{\circ} = 1$ , 12059  $\log \delta_{\circ} = 0$ , 04944 **Avec** ces valeurs des densités, la Table numérique, relative  $\epsilon_{2} = 0.2472$ 

 $\log A_2 = 1,7064904$ 

Les différences avec le dosage par la balance sont de l'ordre des Les effets optiques de ces solutions étendues ont été observés

Solution L, :  $l = 520^{\text{mm}}, 8 \dots$   $t = + 21^{\circ}, 2$ E sensiblem. nul à l'œil nu : passage.  $\alpha_j = -17,00$ Déviation observée au verre rouge.  $\alpha_r = -14,61$ La même calculée théoriquement. -15,48

La même calculée théoriquement... — 15,48

Excès de l'observation..... — 0,87 dans son sens pro

Dans ces deux cas, la déviation observée est moindre que la calcu

Ces écarts semblent donc devoir être fortuits, et attribuables aux ca continuent de marcher ensemble fort exactement. Ces épreuves con lévoracémique en solution aqueuse agit sur la lumière polarisée es

action est opposé.

Ju dosage...

Il ne nous restait plus qu'à introduire l'acide borique dans ces avec l'acide. Pour cela nous avons opéré sur les résidus de L<sub>2</sub> et de avions voulu y ajouter de l'eau. Seulement, il fallait prendre quel demandées. En esset, quand il ne s'agissait que d'ajouter de l'eau existantes, pouvaient s'introduire avec une approximation sussissant connaître leur poids réel et désinitif. Mais, pour ajouter les poids puis les introduire dans la solution sur la balance, et détermine

explications étant données, nous n'avons plus qu'à présenter le tab

lièmes; et toutes deux de même sens, pour les deux ales conditions suivantes:

> Solution  $T_2: l = 520^{mm}, 35...$  t = 4E sensiblement nul à l'œil nu: passage.  $\alpha_j = 4$ Déviation au verre rouge.....  $\alpha_r = 4$ La même calculée théoriquement .... 4Excès de l'observation....

Ju

leu

On

contrairement à ce que nous avions trouvé dans l'expérie accidentelles que nous avons indiquées. Du reste, les ment donc pleinement l'assertion émise par M. Paste tement comme l'acide tartrique ordinaire, sauf que

solutions, de manière qu'il s'y trouvât dans un même i exactement comme nous avions fait sur ceux de L<sub>1</sub> et de précautions de plus pour arriver sensiblement aux cond quantités de ce liquide qui devaient compléter les doss l'aide de pissettes divisées; après quoi, la balance faisait cide borique exigés, il fallait les préparer par des pe nouveau alors le poids d'acide qui avait été effectivement figuré des opérations, sous la même forme que nous avon

## Solution lévoracémique L<sub>2</sub>.

Poids du	<b>rés</b> idu	• • • • •	 • • 1 • • • •	• • • •	$L_2 = 196^{gr}, 26$	34
_		_	_		_	

Evaluations de ses composants, d'après son dosage:

$$\log L_1 = 2,2928406 \qquad \log L_2 = 2,2928406$$

$$\log L_2 = \frac{7}{4},2928406 \qquad \log L_3 = \frac{7}{4},2928406$$

log 
$$e_1 = 1,3994267$$
 log  $e_2 = 1,8745644$ 

Is absolus d'ac. et d'eau. 
$$\log A_2 = 1,6922673$$
  $\log E_2 = 2,1674050$ 

$$A_2 = 49^{gr},2342$$

$$E_2 = 147^{gr},0298$$

$$E_2 = 147^{gr}, 0298$$

Acide borique ajouté, à très-peu près 
$$\frac{1}{5}$$
 de A:  $B = 9^{gr}, 812$ 

$$B = Q^{gr}, 812$$

Composition de la nouvelle solution L<sub>3</sub>.

Poids de l'acide tartrique ..... 
$$A_3 = 49,2342$$

Poids de l'acide borique 
$$...$$
  $B_3 = 9.812$ 

Poids de l'eau..... 
$$E_3 = 147,0298$$

**Poids total.....** 
$$L_3 = 206,076$$

Calcul du dosage de la solution L2.

$$log A_3 = 1,6922673$$
  $log B_3 = 0,9917575$   $log E_3 = 2,1674050$   $log L_3 = 2,3140274$   $log L_3 = 2,3140274$   $log L_3 = 2,3140274$ 

$$\log L_3 = 2,3140274$$

$$\log \epsilon_3 = 1,3782399$$
  $\log \beta_3 = 2,6777301$   $\log e_3 = 1,8533776$ 

$$\log e_3 = \bar{\iota},8533776$$

ort. 
$$\epsilon_3 = \hat{0},238913$$
  $\beta_3 = 0,0476135$   $e_3 = 0,713473$ 

$$\beta_3 = 0,0476135$$

$$e_3 = 0,713473$$

s deux solutions ternaires se trouvent ainsi amenées à des i éléments constitutifs. Leurs densités observées, et réduites à la

$$\delta_{r} = 1,131814$$
  $\log \delta_{r} = 0.0537752$ 

roit qu'elles se sont trouvées presque exactement égales.

es effets optiques de ces deux solutions L, T, ont été observés

	Solution L <sub>a</sub> :	$l=519^{\mathrm{mm}},8$	$t=+23^{\circ},2$
	SÁVIATION.	TEINTE  de l'image ordinaire.  O	TEINTE  Le l'image extraordinaire.  E
以以	0.	Orangé rougeâtre très-chaud.	Vert bleuâtre on bleu verdâtre.

de passage.

n observée à travers le verre rouge : 20 observations

## Solution tartrique T2.

Poids du résidu	$T_{2} = 201^{gr},869$
Rualuations de ses composants d'après so	n dosago

Evaluations de ses composants, d'après son dosage.

log T<sub>1</sub> = 2,3050697 log T<sub>2</sub> = 2,305069  
Proportions de dosage..... log 
$$\epsilon_2$$
 = 1,3975919 log  $\epsilon_2$  = 1,87517

Poids absolus d'ac. et d'eau. 
$$\log A_2 = 1,7026616$$
  $\log E_2 = 2,18024$   
 $A_2 = 50^{sr},4268$   $E_2 = 151^{sr},44$ 

Acide borique ajouté, à très-peu près  $\frac{1}{5}$  de A<sub>2</sub>: B = 10, 167

Composition de la nouvelle solution T<sub>1</sub>.

Poids de l'acide tartrique..... 
$$A_3 = 50,4268$$
  
Poids de l'acide borique.....  $B_3 = 10,167$   
Poids de l'eau.....  $E_3 = 151,4422$   
Poids total.....  $T_3 = 212,036$ 

Calcul du dosage de la solution T3.

$$\log A_3 = 1,7026616 \qquad \log B_3 = 1,0071928 \qquad \log E_3 = 2,180249$$

$$\log T_3 = 2,3264096 \qquad \log T_3 = 2,3264096 \qquad \log T_7 = 2,3264096$$

log 
$$\epsilon_3 = \overline{1},3762520$$
 log  $\beta_3 = \overline{2},6807832$  log  $c_3 = \overline{1},853836$   
Proport.  $\epsilon_3 = 0,237822$   $\beta_3 = 0,0479494$   $c_4 = 0,714226$ 

 $e_0 = 0,71422$ 

proportions de dosage fort approximativement pareilles, pour to température de 4°,1, ont eu les valeurs suivantes:

$$\delta_{r} = 1,13158$$
  $\log \delta_{r} = 0,0536840$ 

dans les conditions ici exprimées.

Solution T.:	$l=519^{mm},35$	t = + 23°,2
déviation .	TEINTE  de l'image ordinaire.  O	TEINTE de l'image extraordinaire. E
+ 67 ÷	Orangé rougeâtre très-chaud.  Jaune verdâtre pâle.	Vert bleuåtre ou bleu verdåtre. Bleu violacé ou violet bleuåtre de passage.

Déviation observée à travers le verre rouge : 20 observations.  $\alpha_r = +53^{\circ},07$ 

Les teintes de passage O,E, sont bien dissérentes de ce qu'on les avait trouvées avant l'introduction de l'acide borique; elles sont analogues à celles des solutions saccharines; mais elles restent pareilles entre elles, pour l'œil, dans les deux solutions.

La même identité de coloration s'observe entre toutes les autres teintes des images O, E, qui se manifestent par couples, à des azimuts égaux, vers la droite ou vers la gauche du plan de polarisation primitif.

Il est essentiel de remarquer que, pour d'aussi grandes déviations, la détermination exacte de a, est très-difficile. L'image rouge E elle-même est assez notablement dispersée pour ne plus s'évanouir complétement, lorsque la lumière atmosphérique est un peu vive. Alors, au lieu d'obtenir a, par des limites alternatives de disparition et de réapparition, l'on se trouve obligé de fixer sa valeur par des observations de minima qui sont toujours plus douteuses. Cela peut donner assez aisément des écarts de ± 1° entre les valeurs de  $\alpha_r$ , obtenus par dix ou vingt observations, à différents jours; ou, le même jour, avec des états différents de la lumière atmosphérique. Les valeurs  $\alpha_r$ , données ici par les deux solutions, ne s'écartent l'une de l'autre qu'entre des amplitudes d'indétermination de cet ordre, et elles s'accordent presque rigoureusement pour la déviation de la teinte de passage. Ainsi, en faisant abstraction de ces petites incertitudes pratiques, la comparaison ici établie montre que, dans ce cas de combinaison ternaire, de même que dans les solutions aqueuses, les molécules d'acide lévoracémique agissaient identiquement comme si elles eussent été l'image des molécules d'acide tartrique vues dans un miroir; et, par un complément dont nous avons prouvé plus haut la nécessité, les molécules d'acide dextroracémique, dans ces mêmes circonstances, doivent agir identiquement comme les molécules d'acide tartrique. Ceci nous fournissait un moyen bien simple d'éluder toutes les incertitudes des comparaisons optiques, en établissant, par le fait, les conditions de compensation, non plus sur les solutionsséparées, maisentre leurs molécules mêmes. Pour cela, nous avons versé des volumes égaux de nos deux solutions, dans une éprouvette divisée, bouchant à l'émeri. Après les y avoir laissées reposer quelque temps, nous avons fortement agité le liquide mixte, pour l'amener à un état intime d'homogénéité; puis, nous l'avons observé optiquement, dans un tube dont la longueur était 522mm, 3. Le pouvoir rotatoire s'est trouvé absolument nul. Ainsi, dans cette dernière expérience, les molécules lévoracémiques étaient individuellement compensées par les tartriques, comme elles l'auraient été par des dextroracémiques. Cela est conforme à la conclusion générale de M. Pasteur, que l'acide dextroracémique doit être l'acide tartrique même. Or, si l'on considère que les comparaisons expérimentales auxquelles nous avons soumis ces deux acides, ont été toutes successivement dérivées les unes des autres, en prenant pour donnée unique la densité de la scule solution lévoracémique primitive, on reconnaîtra que l'identité annoncée par M. Pasteur en reçoit une confirmation qui semble presque indubitable. Car, si elle n'avait pas lieu, il serait comme impossible que les résultats y fussent toujours si sidèlement conformes, à travers une telle filière de déductions et de calculs.

Les conditions dans lesquelles nous avions établi nos épreuves par l'acide borique, avaient été choisies à dessein, de manière qu'elles pussent s'identifier à d'anciennes expériences depuis longtemps publiées. Nous n'avons pas négligé ce rapprochement.

Dans chacune des deux solutions L<sub>3</sub>, T<sub>5</sub> ici comparées, le poids de l'eau est à très-peu de chose près triple de celui de l'acide lévoracémique ou tartrique. Cette condition les rend assimilables aux solutions tartroboriques mentionnées au tableau n° II du tome XI des Annales de Chimie et

de Physique, 3° série, page 112. Par conséquent leurs pouvoirme relation hyperbolique, dont les coefficients sont exprimés en nomble établis dans le même volume, pages 82 et suivantes, si l'on désin de la solution considérée, le pouvoir rotatoire absolu [\alpha]\_r, évante suivante:

$$[\alpha]_r = +9^{\circ},5830 + \frac{70^{\circ},3200 \,\beta}{\beta + 0.075386}$$

Lorsque la valeur de  $[\alpha]$ , est ainsi connue, la déviation  $\alpha$ , que par la formule générale

$$\alpha_r = [\alpha]_r lst$$

où d'représente la densité de la solution, e la proportion d'aci gueur du tube d'observation exprimée en parties du décimètre p le sens opposé de la déviation qu'il exerce, ces formules lui devie Voici maintenant le détail de ce calcul effectué séparément po corrections éventuelles qui pourraient dépendre de la températur et dans les expériences qui ont servi de fondement à l'expression tions d'assimilation.

Solution lévoracémique chargée d'acide borique.

$$β_3 = 0.047613$$
  $\log β_3 = 2.6777301$  Constante...  $0.07538665$   $\log 70^\circ, 32 = 1.8470789$  Dénominateur.  $0.123000$   $\log dénom. = 0.5248090$   $\log dénom. = 1.0899051$   $1.4349039$  Partie hyperbolique de  $[α]_r$ ..  $-27^\circ, 221$  Constante...  $-9^\circ, 5830$   $[α]_r = -36^\circ, 804$   $\log [α]_r = 1.5658950$   $l = 5.198 \log l = 0.7158363$   $\log δ_s = 0.0537752$  Déviat. du rayon rouge calc.  $α_r = -51^\circ, 7304$   $\log α_r = 1.7137464$  Déviation observée...  $-52^\circ, 12$  Excès de l'observation...  $+0^\circ, 39$  dans son sens propre.

mbires sur le rayon rouge, doivent être liés à leur dosage, par le mbas de ce tableau. D'après cette relation, dont les fondements son par β la proportion d'acide borique existante dans l'unité de poid pur une épaisseur de 100 millimètres, est donné par l'expression

s'observe dans les conditions où l'expérience est saite, s'en conclut

## Solution tartroborique.

Constante	, = 0,0479494 0,07538665	$\log \beta_3 = \log 70^\circ, 32 =$	•
Dénominateur.	0,1233360	log numér. = log dénom. =	•
Partie hyperboliqu Constante		$l = 5, 1935 \log \log$	= 1,37625
Déviat. du rayon r Déviation observée	•	_	$= \frac{0,053684}{1,712674}$

Excès de l'observation....

+ 1°,467 dans son sens propre.

On n'a pas cherché à atténuer l'écart de la deuxième observation par des séries plus multipliées, quoique l'on eût pu très-vraisemblablement le faire. Il est de l'ordre des erreurs qui peuvent occasionnellement se présenter avec de si grandes déviations du rayon rouge. Au reste, la comparaison que nous établissons ici entre les déviations observées et les valeurs calculées que leur assigneraient les formules déduites d'anciennes expériences sur les solutions tartroboriques, cette comparaison, disons-nous, n'était pas d'une nécessité conditionnelle pour assurer l'identité annoncée par M. Pasteur. Mais, au contraire, en partant de ce résultat, elle fournissait une vérification nouvelle, et une extension non prévue, des formules mêmes. C'est surtout sous ce point de vue que nous la présentons.

Elle nous offrira aussi l'occasion de faire une remarque essentielle sur l'expression de  $[\alpha]$ , que ces formules donnent. Dans celle qui s'appliquait au cas qui nous occupe, et que nous avons désignée par (2), les trois coessicients numériques de l'hyperbole ont été déduits des expériences qui constituaient la deuxième série des tableaux mentionnés (Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XI, page 112); et les trois coefficients des autres séries ont été obtenus par un procédé semblable. Or, d'après ces expressions, le coefficient indépendant de \beta semble devoir s'identifier avec le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique dans une solution purement aqueuse, où le poids de l'eau serait à celui de l'acide dans le rapport spécial que la série suppose. Cela se trouve être, en effet, ainsi, à très-peu de chose près, mais non pas tout à fait rigoureusement. Par exemple, dans la série d'expériences qui a donné l'expression (2) de  $\lceil \alpha \rceil$ , dont nous venons de faire usage, le poids de l'eau était à celui de l'acide tartrique comme 3 à 1 ; et la température de l'observation était 23°, 4. Or, si l'on applique à ces circonstances la formule A + Be, qui est propre aux solutions purement tartriques, on en tire

 $[\alpha]_r = +10^{\circ}, 8086$ , au lieu de  $9^{\circ}, 5830$  que donne la formule (2) propre aux solutions tartroboriques, lorsqu'on y fait & nul. Les hyperboles relatives aux deux autres séries de solutions tartroboriques, étant appliquées pareillement au cas de \( \beta \) nul, donnent une différence de même ordre et de même sens. Cette dissemblance constante entre des résultats qui sembleraient devoir être égaux analytiquement, pourrait bien ne pas provenir d'une erreur des formules, mais exprimer, au contraire, une condition physique de discontinuité très-réelle entre les phénomènes d'où elles sont déduites. Car, lorsqu'un corps doué de pouvoir rotatoire est dissous dans divers milieux inactifs sur la lumière polarisée, les effets optiques produits sur cette lumière par chaque système moléculaire résultant, se montrent très-souvent discontinus entre eux, non-seulement pour la grandeur absolue, mais pour le sens. De sorte que l'on ne saurait alors les comprendre dans une même formule algébrique, ni, par conséquent, tirer de leurs expressions une même valeur du pouvoir rotatoire quand la quantité du dissolvant est supposée nulle; l'individualité de la combinaison chimique qui se forme dans chaque cas se faisant sentir, même pour des doses infiniment petites du dissolvant.

DESER-WATEOM 在阳存在在在内内在在在在存在 1'000 Soull-Lante **g** diverses altitudes, sous l'équateur. BALDMEIRE al 761,17 738,04 712,80 712,80 705,30 obserre totale 3,23 P4-CONTRACTIONS 9,100,1 Barom blr Mercure Tempé-**Echelle** agaaaaaa BBBKKK ిస్తున్నారు. కార్యాల్లు గ్రామంలో కార్యాల్లు మార్క్రామంలో కార్యాలు Baro-Betre FEMPREATURE -4 Expériences sur le degré de l'ébullition de l'eau က် သို့ မို့ နှင့် နှင့် နှင့် နှင့် ကို ဆို နှင့် နှင့် နှင့် နှင့် နှင့် ကို ဆို နှင့် နှင့် နှင့် နှင့် Land Control of the service of the s EB . . E . . RECEED 7.30 10.30 7.45 7.00 7.00 Pisagua. Chaupiyacu. Chorrerita. Punta Playa. Guayaquel Lita. Cachiyacu. Penita. TURUL 2.11 8. ຫຫ່ອ<mark>່ຂ່ຂ</mark>ຂັ LATITODE 444 representation and a series a 1810 400 - 50000 - 4000 445 1000 00 1444 100 = DATES Février Jui let Mars Avril Mai Avril 12.00 ASVES 4 겉

		VATIONS.	**************************************	~ ~ <del>~</del>
į	VAPRCE	reau Poull- lante.	ස්ත්රීත්ත්ත්ත්ත්ත්ත්ත්ත්ත්ත්ත්ත්ත්ත්ත්ත්ත	ප්රේස්ත්
Aguateur,		b 0° et correct.	\$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$	
ous l'e		observé.	88888888888888888888888888888888888888	, , , , ,
		totale		10 10 140 10 00 14
alettudes	10N8	Pe- san- teur.	E 0.0000 7777777777777777777777777777777	22228
	COLLECTIONS	baro- métr.	<b>89888888888888</b> 88888888888888888888888	9 9 9 9
dvorses		Tempé - rature. Mercure Échelle.		1-41,0° =
मा द		ATURE.  Baro- mètre.	3 8 4 4 8 4 5 5 4 4 8 8 8 4 8 8 8 8 8 8 8	
de I'rau		TEMPÉRATURE  Alr. Baro-  Alr. mètre	0 4 4 5 7 6 5 5 4 5 5 4 8 4 4 4 8 5 5 5 6 5 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	3 5 0 0 3 1 0 0 3 1 0 0
		HEUSES.	32. 15. 8. 15. 8. 15. 8. 15. 9	
le degré de l'ébullition		LIBUX.	Balsapamba. Malbucho. Penanegra. Id. Id. Id. Id. Id. Id. Id. Id. Id. Id	Bella Vista. Bella Vista. Chaguarpata. Salinas.
sur		LATITUDE.	° 50 ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° °	0.44.5.5.5.5.5.5.5.5.5.5.5.5.5.5.5.5.5.5
Expériences		Longitude occiden- tale.	80.55 80.55 81.19 81	
Exp		DATES.	Juillet 14 Avril 7 Août 33 13 13 17 17 17 18 19 19 19 25 Avril 25	# A #
[Suite.]		A N N É E S		5 5

	PARTOTTAY	4€ <b>-€</b>	****	***
	eArene de l'ean boull-			88,53 86,38 85,18 85,18
l'équateur.	And Outer 2	55.55 55.55		533,63 196,67 196,67 158,11 430,29
sous l'éq	nanda Observé.	591,90 592,03 616,70 548,30 548,00	<u>arananananana</u> aranananananan arananananananan aranananan	538,07 507,44 506,00 438,90 (33,12
	totale	1000 300 m = 1	44444444444444444444444444444444444444	2000 000 000 000 000 000 000 000 000 00
tudes	2 4 6		<i>ġġġġġġġġġ</i> ġ	
s alti	Daro- netro	1 8 9 9 9 9 9 9 9 5	<u> </u>	0 + 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
diverses altitudes,	Tempé. rature Meroure f.ekcilo	125.285.62 × 1		2400000
-4	Air. metre			လွှဲမှတ် ရှိတို့ လွှဲလည်းတို့လို့
Peau	Alfr.	ಯ ಯ ಯ ನಾಗುಗಿ ರ	oo thane to 3 40 5 oover to - a - a 4 4	විට සෙල ක ∺ වේක් වැන ∺ වේ
de l'édullition de	214.5	BEEB		8. 0 m 8. 0 m 12. 45 m
	*APTT	Ibarra.  Id. Ramospomba Camino Real. Quito. Id.	Raneeillo.	Chuquipojio. El Corral. Rumisatto. Pichincha.
Expériches sur le degré	1.471.1739系。	0.22 0.22 1.68 1.68 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15	o Sepapadaga Sepapada Sepapadaga Sepapad Sepapada Sepapada Sepapada Se	ం - ం ం ం రోజ్ - చె అంటు అంటు అంటు అంటు
richons	Léndreus coriden-	800 800 800 800 800 800 800 800 800 800	विषयं	20 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 0
4	5		5 3 3 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5	S Designation
		Mars Avril Juillet	Jaov. Avril Vai	Saillet Moi Jany Mai
[Suite.]	ANTHE	1845	20 x 20 x 20	186.7 188.5 188.5 18.5 18.5 18.5 18.5 18.5 18

Les observations marquées d'un à ont été faites, pour l'eau bouillante, avec le petit appareil hypsométrique, les autres avec nn grand vase à challution.

# OBSERVATIONS RELATIVES A LA NOTE PRÉCEDENTE:

PAR M. V. REGNAULT.

Les déterminations de la température de l'ébullition de l'eau que M. Wisse a faites dans la province de Quito, à différentes hauteurs dans l'atmosphère, doivent inspirer toute confiance; elles ont été exécutées par un observateur très-exercé dans les expériences de Physique, et avec des thermomètres, gradués et rigoureusement vérifiés dans mon laboratoire du Collége de France. Il est donc intéressant de les comparer avec les nombres que l'on déduit de la Table que j'ai donnée (Annales de Chimie et de Physique, 3° série, tome XIV, page 206), et qui est déduite de recherches directes sur les tensions de la vapeur. J'ai sait cette comparaison pour un certain nombre des observations de M. Wisse, prises au hasard, et j'en transcris les résultats dans la Table suivante. L'accord est aussi parfait qu'on peut le désirer. Il n'est peut-être pas inutile de faire observer que ma Table des tensions est inconnue de M. Wisse.

DATES.	-	LIEUX	TEMPÉRA- TURE d'ébullition.	BAROMÈTRE Olwervé par M. Wisse.	TENSION calc. d'après la Table.	DIFFÉRENCE			
28 février 12 avril 11 avril 3 août 21 août 31 mars 20 avril 26 mai 16 mai 15 janvier 15 mai	1845 1847 1845 1848 1849 1849 1845	Chorrerita. Penita. Mindo. Mindo. Ibarra. Quito. Quito. El Corral.	99,70 97,96 97,69 95,93 96,00 92,96 90,95 90,91 88,53 85,16 81,83	mm 752,10 706,86 698,50 656,26 657,40 587,14 545,15 544,18 496,87 435,81 430,39	mm 751,87 706,24 693,36 655,85 657,54 587,53 544,75 543,93 496,72 435,78 130,15	mm + 0,23 + 0,62 - 0,86 + 0,41 - 0,14 - 0,39 + 0,40 + 0,25 + 0,03 + 0,14			

# SUR LA PEGMATITE DES VOSGES;

### PAR M. DELESSE,

Professeur à la Faculté des Sciences de Besançon.

#### EXTRAIT.

Les minéraux qui composent la Pegmatite des Vosges sont le quartz, l'orthose, le mica argenté et, le plus souvent aussi, la tourmaline.

J'ai trouvé, pour la composition des cristaux d'orthose d'un rouge de chair vif recueillis à l'étang du Xénois, près de Remiremont (Vosges):

Silice	63,92
Alumine et oxyde de fer	20,05
Oxyde de manganèse	0,30
Magnésie	0,60
Chaux	0,75
Potasse	10,41
Soude	3,10
Perte au feu	0,41
Somme totale	99,54

La perte au feu, qui est très-faible, est sans doute due à de l'eau hygrométrique provenant d'une légère altération du feldspath analysé; il contient de la soude, ainsi que je l'ai reconnu sans aucune exception pour tous les orthoses provenant de roches granitoïdes que j'ai analysés, et il en a même une proportion assez notable. Il contient aussi de l'oxyde de manganèse qui contribue peut-être à lui donner sa couleur rose; je dois ajouter cependant que j'ai trouvé au moins des traces d'oxyde de manganèse dans des cristaux d'orthose incolores extraits d'un porphyre granitoïde de Plancher-les-Mines.

Le mica de la pegmatite est toujours à reflets brillants et

argentés; lorsqu'il est vu par réflexion, sa couleur varie du blanc d'argent au gris de fumée, le plus ordinairement elle est blanchàtre ou grisâtre; lorsqu'il est vu par transmission, elle est un peu rosée ou lilas. Il s'altère d'une manière toute particulière par l'action atmosphérique; au lieu de commencer par se rubésier, ainsi que cela a lieu généralement pour les minéraux silicatés qui contiennent du fer, il perd son éclat argenté et il prend une couleur sombre, semblable à celle du mica brun tombac des granits; cette couleur tire tantôt sur le brun noiràtre, tantôt sur le brun, probablement suivant qu'il est plus riche ou moins riche en fer: on serait alors tenté de croire que c'est un mica différent, si l'on n'observait souvent une lamelle qui, devenue brun noirâtre à la partie extérieure de l'échantillon, est encore d'un blanc argenté dans la partie intérieure. Ce changement de couleur est d'ailleurs d'autant plus remarquable, qu'il est tout dissérent de ceux qu'on observe en général dans les silicates à base de fer, et même dans certains micas plus riches en fer, tels que les micas des roches volcaniques, qui se rubésient quand ils commencent à s'altérer. Dans deux opérations qui n'ont pas été exécutées sur le même mica, j'ai trouvé, pour sa densité, 2,804 et 2,817, soit, en moyenne, 2,812. Au chalumeau il fond, mais beaucoup plus difficilement que le mica gris-lilas argenté de Rosena, qui sert à la préparation de la lithine et qui a quelque ressemblance avec lui : la lithine doit d'ailleurs rendre un nica plus fusible, et je n'en ai pas trouvé dans le mica de Ceux; il serait cependant possible qu'il en renfermât une légère trace, ainsi que semblerait l'indiquer une très-petite altération de la capsule de platine dans laquelle j'ai fondu le chlorure alcalin. Après avoir calciné et porphyrisé ce mica de la pegmatite, j'ai essayé de l'attaquer par l'acide sulfurique, mais je n'ai pas pu y parvenir: sous ce rapport, il se distingue donc bien du mica brun tombac des granits et des minettes des Vosges qui se laisse, au contraire, décomposer d'une manière complète par l'acide sulfurique et même par l'acide hydrochlorique.

L'analyse du mica argenté et blanc-grisâtre de Ceux, près de Saint-Etienne (Vosges), a été faite par le carbonate de potasse ainsi que par l'acide fluorhydrique, et j'ai trouvé:

	CO³, KO.	FIH.	Moyenne.
Silice	46,23	<b>»</b>	46,23
Alumine	33,03	»	33,03
Sesquioxyde de fer	3,48	×	3,48
Oxyde de manganèse	traces.	n	traces.
Magnésie	»	2,10	2,10
Chaux	30	traces.	>
Potasse	•	8,87	8,87
Soude	>	1,45	1,45
Eau et fluorure de silicium	*	4,12	4,12
			99,28

Ce mica est essentiellement à base de potasse, mais il importe de remarquer qu'il contient de la soude qui n'a pas encore été signalée dans ces sortes de micas : j'ai déjà eu l'occasion de faire observer que le mica de la protogine en contient également, et j'en ai trouvé aussi dans les micas des granits ; néanmoins, dans tous ces micas, il n'y en a jamais que de petites quantités, et la potasse est toujours de beaucoup l'alcali dominant. J'observerai, de plus, qu'il renferme une quantité assez notable de magnésie; la dénomination de mica à base de potasse et de mica à base de magnésie, qu'on emploie quelquefois pour distinguer les micas, ne saurait donc, pour aucun d'eux, être prise dans un sens absolu, et elle signifie seulement que la potasse ou la magnésie sont les bases dominantes.

Je n'ai pas recherché la teneur en fluor, car elle doit être faible, attendu que le mica de Ceux ne renferme qu'une petite quantité d'oxyde de fer.

La perte au seu est très-considérable, et cette propriété

me paraît appartenir surtout aux micas qui ont une couleur blanche ou grisâtre argentée.

A part la teneur en soude, la composition du mica blanc d'Ochotzk, qui a été analysé par M. H. Rose (1), est presque identique à celle du mica de Ceux, et il est d'ailleurs évident que ces deux micas se laissent représenter par la même formule.

La pegmatite appartient, du reste, aux variétés de granits les plus riches en silice; j'ai constaté, en esset, que la teneur en silice de la masse de la roche s'élevait à 78 pour 100.

<sup>(1)</sup> Rammelsberg Handwörterbuch, page 861.

	VENTS	Mint.	si		ial mi			0					EI .				N. 0.	0 )		M.		ja A				0			Al .		Pluta en beet		4,348	4
	F			œ	र्ख	90 9	00	ő ag	0	_	αb	-		ó u		N. D.	z	Þ			ei o		i sati		o z		0 i	4	n n		Plute	Cour.	Torr.	
NOVEMBRE 1849.	ETAT DU CIEL	A 1130¢	Beau, légers nunges	Cour., qq écladroles.	Giel rollé	Courerly	Whosens	Couract, , ,,,,,,		Bean		Brouffland bacaide	Beau	Minaged			**		Courott, brufne	Courert	Courers	Coor or Antainoine	Coureri, piple	Courert	DD	Cour, og belaireles	Eclaireles	Веда	Convert, bruins		. May.da 1"80 10	11 80	Mor.duti an 30	Moyeane de male
VEM	эмети.	Minim.	+ 8,4	** +	 		+		+10,9	410,9	+ 5,3	+ 1,9	e	1	1			+	‡ +	æ :	+	, C	+	+ 6.4	100 +	6, d	1.8.1	1	6,9		1,7 +	3++	0,1 -	+ 2,0
NO	THERMOMETR	Marin	42.9	+11,1	+	1	+13.0	+15,6	+15,8	* 27 +	+ 1	3 0 20 0		+13,2	4 7.B	20 +	+ 7,8				÷ =	+	-	+	++	] 			+		+141+	e0 +	+	0'6 +
İ		1821																				_												
UES.	HEURES DO GOIR.	Therm siter.	+ 8,9	10 1	4	7 4		+12,6	+11,4				- 4 + +			09+				+ -	; ; ; }	+	+ 9,0	9'9 +	of t	* ·		1	⇒'c +				+	+
MĖTĖOROLOGIQUES.	4 HEUR	Barom # 0°.	748 25	745.70	762,05	10,007	786 65	765,45	T68,7	766. BA	166,88	766 78	780,097	751.10	751,44	787,83	19792	762 OB	759 69	760,80	100,02 5K9 19	749 16	739.98	145 54	786 07	761,68	759,27	761,86	785,67		755,30	759 28	758,83	176,73
)Ľ	OIR.	41XRL																	_												_			
ÉOR(	HEURESDU SOIR.	Therm exter	+41.4	+101	+16,3	1-10-4	8 H	+12,8	+14,1	E'91+	+ 12,1	+ #	+ 10.8	+137	4 6	4- 8.B	4 7,6	+ 7,0	+	+ c	  -	+	+18,7	4 6,6	+	1	9		# F		1.814	1 8 0	0,0	+ 8,0
MÉT	S HEUF	Barow a o .	747,66	748,93	741,65	190'ex	784.90	784,17	769,09	767,13	765,73	766,45	761.08	TH2.09	750.16	756,74	763,24	764 49	E9 191	750,61	TA BAT	750.11	787,92	739, AU	150.93	761,06	768,87		101,20		753,T4	769,07	181,89	T18,17
S		Hypr.																												_[		_		
TION	KIDI.	Therm.	+10.8	+15.6	4 9 9	100	0.614	+11,6	+12,4	_		+ +		+11,8	+ 7,7	+ 8,7			_	+ +	_	+	+11,0				+	   	3		- 12,d		6, H	+ 10
OBSERVATIONS		Barom. A 0".	766,48	744.93	162,91	761,01	769,93	704,23	789,17	TF8, 32	766,88	T67,60	740.07	144,78	751,39	786,87	769,00	768,49	187,84	760,93	20'00'	750,83	140,61	788,89	780,08	161,04	183,61	100,10	20.		47,007	10 0 10 0 10 0 10 0 10 0	103,35	734,89
SE	VIII	Harr							_	_										_										i			Ī	
0	HEUKES DU MATIN	Therm exter	4 6,0	+ 6.4	+ -	+ +	+ 3.6	4.8 ±	+12,6			t :	) d		+ 8 1	+ 6.9	R'+ +			+ +	F	+		+ 8.4	+	1	1	# # #	<u>د</u> ا		+ 9,8		+ 0,7	1
	BHEURE	Barom a o".	147,01	18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 1	180,000 74.0 8.0	740 81	748 79	788.84	769 89	768.94	166,-13	76,121	760.32	766,11	139,38	755,58	761,36	705,88	760 93	760.15	735,40	731,80	743,45	739,00	149,14	00 011	70°00'	727.00	02,401	1	763.88	769,97	#R'90'	163,88
4	83	non (	-	<i>Q</i> 4	e\$ .	* *	h no	L-	at	æ	0,	= :		-	77	9	ļ- -	₩ ·	8 6		1 5	( P)	# #*	60 T	O I		E (		8	j	-	-	(P)	
-																																		

#### RECHERCHES

Sur la présence du plomb, du cuivre et de l'argent dans l'eau de la mer, et sur l'existence de ce dernier métal dans les plantes et les êtres organisés;

PAR MM. MALAGUTI, DUROCHER ET SARZEAUD.

Dans un travail que deux de nous ont eu l'honneur de communiquer à l'Académie, il a été démontré que l'argent est un des éléments les plus généralement répandus dans les minéraux métalliques. La grande disfusion de ce métal, sa facile chloruration par le simple contact de l'eau salée, la solubilité de son chlorure dans d'autres chlorures, notamment dans celui de sodium, et ensin l'action qu'exerce sur son sulfure l'eau de la mer, nous ont fait entreprendre de longues recherches pour constater sa présence dans ce liquide; présence que nous croyons n'avoir jamais été signalée. De plus, comme l'argent accompagne le sulfure de plomb naturel, et que ce minéral, d'après des observations consignées dans le Mémoire cité plus haut, renferme toujours des quantités plus ou moins appréciables de fer, de zinc et de cuivre, nous avons pensé que ces métaux devaient suivre l'argent dans ses dissolutions naturelles. En effet, si tous ces sulfures peuvent être altérés par un long contact avec l'eau de la mer; si leurs chlorures y sont tous solubles, pourquoi douterait-on de leur présence dans ce liquide qui baigne tant de terrains dissérents, et qui tient déjà en dissolution plus du tiers des éléments connus? Nous avons limité nos recherches à l'argent, au cuivre et au plomb; après quelques tentatives pour découvrir le zinc, nous y avons renoncé, faute de réactifs assez sûrs et assez sensibles: quant au fer, sa présence dans l'eau de mer y est connue depuis longtemps. Ajoutons que, si nous sommes

Ann. de Chim. et de Phys., 3º série, T. XXVIII. (Février 1850.) 9

parvenus à reconnaître directement la présence de l'argent, nous n'avons constaté celle des deux autres métaux que dans des fucus qui puisent les principes de leur existence dans l'eau de la mer. Enfin, nous n'aurions pas entrepris ces recherches si nous n'avions été sûrs d'avance que l'on peut, à l'aide de la coupellation, trouver des quantités impondérables d'argent; qu'il est possible de se procurer des réactifs presque dépourvus de ce métal, et que dans les fontes, les pertes occasionnées par la volatilisation du sel marin sont inappréciables, lorsque la quantité absolue de l'argent dans le mélange fondu est très-faible.

# Recherche de l'argent dans le sel marin.

Si l'argent se trouve dans l'eau de la mer, nécessairement il doit y en avoir dans le sel marin. Nos premiers essais ont donc été faits sur cette substance que nous pouvions nous procurer le plus facilement. Nous en avons tiré de l'argent, soit par voie humide au moyen de l'hydrogène sulfuré, soit par voie sèche, en fondant le sel marin avec de la litharge pure et du noir de fumée, et en coupellant ensuite le culot de plomb.

Mais avant de rendre compte de ces essais, indiquons les précautions dont nous nous sommes entourés pour éviter toute sorte d'illusion. Premièrement, nous avons préféré une eau de source que nous avons analysée avec soin pour nous assurer qu'en fait de métaux elle ne contenait que des traces de fer. Nous n'aurions pas eu cette certitude en employant de l'eau distillée qui aurait séjourné dans des alambics en cuivre étamé, et qui aurait parcouru des serpentins en étain ayant des soudures. Le cuivre, l'étain, le zinc, le plomb pouvant renfermer de l'argent, nous avons dû nous abstenir d'employer de l'eau qui aurait été en contact avec ces métaux.

Trente litres de cette eau naturelle ayant été saturés par de l'hydrogène sulfuré et abandonnés au repos pendant

plusieurs mois, ont laissé déposer une certaine quantité d'une matière blanche, pulvérulente et excessivement divisée. Une portion de cette matière, chaussée dans une capsule en porcelaine, a brûlé comme le soufre, et a disparu complétement : une autre portion a été fondue dans un petit creuset, avec un mélange de 2 grammes de litharge pure, 0gr, 200 de flux noir et 4 grammes de bicarbonate de soude; le culot de plomb provenant de cette fonte n'a rien laissé sur la coupelle de visible à la loupe. 30 litres de cette même eau contiennent 4gr, 311 de matières sixes, dont le quart se compose de chlorures alcalins: le reste est formé de silice, de sulfates et de chlorures terreux avec des traces de fer. Nous avons toujours conservé cette eau dans une fontaine en bois d'où nous la puisions avec des bocaux en verre. Quant à la litharge et au bicarbonate de soude, nous n'avons qu'à rappeler ce que deux de nous ont démontré dans une autre occasion; à savoir que, dans le commerce, on peut trouver de l'acétate de plomb tellement pur, que 100 grammes du métal qui en proviennent ne laissent sur la coupelle qu'une paillette d'argent difficilement visible à l'œil nu ; et que le bicarbonate de soude, dissérent en cela du carbonate, ne renferme que des quantités inappréciables de ce métal. Nous ne nous sommes pas seulement préoccupés de la pureté des réactifs, mais aussi des causes qui auraient pu faire disparaître les faibles quantités d'argent que nous cherchions. En effet, la comparaison des témoins nous permettait de prendre un parti dans les cas douteux; mais avec la crainte que les pertes occasionnées par la fonte et la coupellation fussent considérables, nous n'aurions jamais pu décider si le non-succès d'un essai tenait à l'absence de l'argent, ou bien à des causes étrangères qui l'auraient fait disparaître. Heureusement, des expériences faites par nous dans une autre occasion nous rassurent à cet égard. Dans le travail déjà cité, il est prouvé que

ogr, 002 d'argent passé à la coupelle dans notre fourneau avec 100 grammes de plomb pur, ne perdent pas sensiblement de leur poids; et que 1/16 de milligramme soumis à la coupellation avec 30 grammes de plomb reparaît, sinon en totalité, au moins d'une manière très-visible. Il est également prouvé que dans les essais par voie sèche le sel marin ne détermine, par sa présence, une perte sensible d'argent que si ce métal se trouve dans le mélange en proportion assez considérable. Ainsi, 1 décigramme de chlorure d'argent fondu avec du sel marin, de la litharge pure et un réductif laissera, après coupellation, un bouton pesant ogr, 070, tandis que celui du témoin pèsera ogr, 074; mais les mêmes expériences répétées avec ogr,010 de chlorure d'argent donneront des boutons sensiblement égaux et d'un poids égal à 0gr,0075. On sait que 1 centigramme de chlorure d'argent contient ogr,00752 de métal. Par ces expériences et plusieurs autres relatives à la coupellation, nous avons acquis la certitude que les plus petites quantités d'argent ne pouvaient pas nous échapper. Quant aux précautions concernant la propreté des ustensiles et l'isolement de tout ce qui aurait pu nous induire en erreur, nous en parlerons au fur et à mesure que l'occasion se présentera, car tout chimiste sait qu'il serait presque impossible de décrire d'avance toutes les mesures de prudence nécessaires dans des recherches aussi délicates, vu que ces mesures varient avec les circonstances.

Dès qu'on peut disposer de réactifs suffisamment purs, rien n'est plus facile que de constater la présence de l'argent dans le sel marin brut. Il suffit d'en fondre 100 grammes avec 25 de litharge pure et 1 de noir de fumée, pour avoir un culot de plomb qui laissera sur la coupelle un très-petit bouton d'argent, tandis qu'une même quantité de plomb tirée de la même litharge ne laissera rien du tout sur la coupelle. On peut contrôler l'essai préliminaire

en se servant de l'hydrogène sulfuré: en esset, nous avons dissous 3 kilogrammes de sel brut de Guérande (1) dans 24 litres d'eau de source: la dissolution a été saturée de gaz sulfhydrique deux sois lavé. La saturation accomplie, la liqueur était opaline; mais au bout de deux mois elle s'était éclaircie en sormant un dépôt blanc-grisàtre. On a coupellé ce dépôt avec 3 grammes de plomb pur, et l'on a obtenu ainsi un bouton d'argent pas beaucoup plus grand que celui obtenu par voie sèche et avec une quantité bien moindre de sel. Il est inutile de dire que 3 grammes de notre plomb, coupellés dans le même temps et dans le même sourneau que celui de l'essai précédent, n'ont rich laissé de visible à la loupe.

Puisque 100 grammes de sel marin nous avaient donné par la fonte un bouton impondérable, nous espérions en obtenir un qui pût être pesé, en opérant sur 3 kilogrammes à l'aide du gaz sulfhydrique. Mais notre attente a été trompée, et nous avons été forcés de conclure que ce gaz ne peut pas précipiter tout l'argent contenu dans une dissolution de sel marin. C'est ce que nous avons vérifié en expérimentant sur 500 grammes de sel, tirés d'une dissolution déjà soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré, et d'où l'on avait séparé tout le sulfure d'argent par un repos de plusieurs mois et par la filtration. Ces 500 grammes ont été fondus dans cinq creusets séparés, avec de la litharge pure et du noir de sumée: le plomb qu'on en a tiré pesait 101 grammes, et a laissé sur la coupelle un bouton d'argent visible à l'œil nu, tandis qu'une même quantité de plomb, coupellée simultanément dans le même fourneau, n'a laissé qu'une paillette seulement visible à la loupe (2). Cette

<sup>(1)</sup> Le sel de Guérande, désigné dans le commerce sous le nom de selgris, provient de marais salants et n'a subi aucune purification.

<sup>(2)</sup> La coupellation simultanée de deux portions de plomb pesant chacune 100 grammes suppose une mousse, et par conséquent un sourneau de grande dimension. Cependant nous ne nous servons que d'un petit sour-

expérience nous semble prouver que le gaz sulfhydrique ne précipite pas complétement l'argent dissous dans l'eau salée, et que si l'on avait à faire des tentatives de dosage sur des quantités très-minimes, ce ne serait pas par voie humide que l'on y parviendrait.

Bien que les essais précédents prouvent la présence de l'argent dans le sel du commerce, ils ne paraîtront peutêtre pas suffisants pour qu'on en conclue l'existence de l'argent dans l'eau de la mer, car on pourrait en attribuer l'origine à des causes accidentelles. Aussi, pour exclure tous les doutes, il nous a paru convenable de le rechercher directement dans l'eau de la mer, et de cette constatation résultera comme une conséquence inévitable sa présence dans le sel marin et dans toutes les substances qui en dérivent.

Recherche directe de l'argent dans l'eau de la mer.

Une quantité considérable d'eau de l'Océan a été puisée à quelques lieues de la côte de Saint-Malo (1). Pendant nos recherches, cette eau a été renfermée dans un tonneau en bois, d'où nous la tirions au fur et à mesure au moyen d'un siphon en verre. On en a évaporé 100 litres peu à peu dans une capsule en porcelaine jusqu'à ce qu'il en restât 25 : on a filtré le résidu, et on l'a saturé de gaz sulfhydrique lavé; la saturation n'était pas encore complète, que le liquide avait déjà perdu sa limpidité. Après un repos de trois mois en vase clos, il s'est éclairci par suite de la formation d'un léger dépôt grisâtre. Ce dépôt a été réuni dans

neau dont la mousse ne peut même pas contenir une coupelle de 100 grammes; mais nous partageons les masses du plomb en portions égales de 15 à 20 grammes que nous passons deux à deux jusqu'à ce qu'il en reste un vingtième de chacune. Tous ces vingtièmes, réunis en une seule coupelle, servent à terminer l'opération.

<sup>(1)</sup> C'est par les soins obligeants de M. Bazin, prosesseur de Physique au collège de Saint-Malo, que nous avons pu nous procurer de grandes quantités d'eau de mer et de sucus. Nous sommes heureux d'exprimer à ce savant toute notre reconnaissance.

un verre à expérience, où on l'a lavé plusieurs sois à l'eau bouillante; ensuite on l'a desséché et grillé à la lampe dans une petite capsule de porcelaine. Pendant le grillage, il s'est dégagé du gaz sulfureux et d'autres sluides élastiques provenant de la décomposition des matières organiques. Le résidu a été mêlé, à l'aide d'une baguette en verre, avec une prise de litharge pure, et ce mélange a été enveloppé dans une seuille de plomb pur, pesant 6 grammes. Par la coupellation, on a obtenu un bouton d'argent qui pesait moins de ½ milligramme. Une égale quantité de plomb et de litharge coupellée dans la même mousse, et dans le même temps que l'autre plomb, n'a laissé absolument rien sur la coupelle.

Le dosage que nous venons de faire est évidemment inexact, car nous savons que le gaz sulfhydrique ne précipite pas les dernières traces d'argent contenues dans l'eau salée. Mais nous allons tàcher de faire un dosage plus approximatif, en opérant par voie sèche sur le chlorure de sodium brut tiré par nous-mêmes de l'eau de mer (1). Dans les fontes suivantes, nous avons pris toutes les précautions nécessaires pour rendre le dosage aussi exact que possible.

Treize cents grammes de sel brut, extraits par nousmêmes de 50 litres d'eau de mer, ont été fondus avec de la litharge pure et du noir de fumée. Voici les détails de chaque opération:

100 grammes de sel marin brut;
30 grammes de litharge pure;
181, 13 de noir de fumée calciné.

Ce mélange, rendu très-intime par un long broyage dans

<sup>(1)</sup> Nous avons renoncé à chercher l'argent dans les caux mères, toutes nous tentatives nous en ayant détournés. Nous sommes convaincus que la plus grande partie de l'argent se trouve, après évaporation, dans le chlorure de sodium.

un mortier en porcelaine, est introduit dans un creuset de Paris: on le chausse graduellement jusqu'au rouge sombre, et l'on entretient cette température pendant quinze à vingt minutes; on pousse graduellement à la susion, on brasse deux à trois sois avec un ringard très-propre, et on chausse jusqu'au blanc: à ce moment, on retire le creuset du seu.

Par treize opérations de cette sorte, nous avons obtenu 124 grammes de plomb, dont l'argent (déduction faite du témoin consistant en une paillette) a été trouvé égal à 08<sup>r</sup>,0005.

Comme ce demi-milligramme d'argent a été tiré de 50 litres d'eau de mer, évidemment 100 litres, et pour plus de simplicité disons 100 kilogrammes, en contiennent 1 milligramme; ce qui donne une teneur approximative (1) de 10000000, et par conséquent 1 myriamètre cube d'eau de mer en contient 1000 kilogrammes. Cette évaluation ne peut être qu'un minimum, car nous négligeons la portion, très-faible à la vérité, qui reste dans les caux mères; d'ailleurs nous pensons que, malgré tous nos soins, une petite quantité de sel marin peut avoir échappé aux atteintes de la litharge. De plus, il est incontestable que la volatilisation du sel marin et que la coupellation du plomb donnent lieu à une perte que nous ne pouvons pas apprécier dans les circonstances où nous opérons, mais dont les effets doivent nécessairement influer sur les résultats des calculs que nous faisons pour évaluer l'argent contenu dans de grandes masses de liquide.

La quantité d'argent que nous venons de constater directement est bien peu de chose; et nous concevons que l'on hésite à accepter les résultats d'opérations assez compliquées, faites sur des masses volumineuses de matière.

<sup>(</sup>t) Teneur approximative, puisqu'on sait que t litre d'eau de mer pèse plus de t kilogramme.

Mais quant à la présence pure et simple de l'argent dans l'eau de la mer (abstraction faite des proportions), nous croyons l'avoir prouvée d'une manière incontestable, en employant l'hydrogène sulfuré. Ce dernier procédé est trèssimple; il n'implique, pour ainsi dire, aucune manipulation, et les réactifs qu'il exige ne sont considérables ni pour le nombre ni pour la quantité.

## Recherche de l'argent dans les fucus.

Cependant, désireux de rendre le fait encore plus évident, nous avons eu la pensée de chercher si dans les fucus on ne pourrait pas en trouver une nouvelle preuve. Tout le monde connaît la faculté condensatrice de ces plantes sur quelques-uns des principes qui constituent le milieu où ils végètent. Si l'on avait cherché l'iode directement dans l'eau de la mer et non dans les eaux mères de la soude des varechs, peut-être serait-il encore à découvrir. Mais si les fucus peuvent condenser l'iode et beaucoup d'autres matières minérales, pourquoi ne condenseraient-ils pas l'argent? Tel est le raisonnement qui nous a décidés à faire les expériences dont nous allons rendre compte.

Nous nous sommes procuré une quantité considérable de varechs (pèle-mêle de plusieurs espèces de fucus) recueillis sur les côtes des environs de Saint-Malo. Nous les avons desséchés dans un endroit bien aéré, écarté de notre laboratoire et à couvert; ensuite, par un minutieux et patient triage, nous avons pu en séparer les espèces suivantes:

Fucus canaliculatus;
vesiculosus;
serratus;
ceramoïdes;
nodosus;
UIlva compressa.

Il s'y trouvait encore beaucoup d'autres espèces, mais en

trop petite quantité pour pouvoir les soumettre à des recherches.

Nous avons incinéré une assez grande quantité de chaque espèce pour obtenir plus de 100 grammes de cendres. Voici notre méthode d'incinération. Nous commençons par dessécher complétement les fucus dans une bassine en fonte; nous les entassons ensuite sur une grille de fer supportée par quatre pieds de 10 centimètres de hauteur, et qui s'appuient sur de grandes plaques en porcelaine. Rien n'est plus facile que de mettre le feu à ce monceau de fucus à l'aide d'une allumette : la combustion (que nous faisons à ciel ouvert), une fois commencée, marche rapidement, et les cendres sont assez blanches. Par un criblage à travers un tamis neuf en crin à larges mailles, on sépare les portions charbonneuses. Tous les ustensiles, excepté les plaques en porcelaine, ont été faits exprès pour servir exclusivement à cet usage.

Comme ces différentes cendres n'ont pas la même composition et la même fusibilité, puisque le rapport des matières solubles aux insolubles varie (1), nous avons été obligés de faire des essais préliminaires pour reconnaître la nature et la quantité des fondants que nous devions faire intervenir.

Nous avons préféré la voie sèche à la voie humide; car, non-seulement la première est la plus sûre lorsqu'on procède avec des témoins, mais une nouvelle difficulté rendait cette dernière encore plus incertaine que d'ordinaire. Ces

• -	Ja	proportion	des	principes	solubles	et	insolubles	de	nos
cendres:				Parties a	solubles .	Pa	erties in <b>s</b> oluble	8.	

	a di tion bolubles.	i divice mediables.
Fucus canaliculatus	75	25
vesiculosus	···· 53	47
serratus	4ı	59
ceramoïdes	35	65
nodosus	62	38
Ulva compressa	41	59

cendres contiennent une forte quantité de sulfate de chaux : or, en supposant cette substance dissoute dans une liqueur acide, elle se précipite en grande partie lorsqu'on sature la dissolution par l'hydrogène sulfuré; si bien que l'on a un dépôt volumineux, qu'il faut ensuite traiter par la voie sèche.

Les fondants qui nous ont servi pour toutes ces cendres sont la litharge, le flux noir, la silice, la limaille de fer, et, dans quelques cas, le bicarbonate de soude. Chaque essai a eu son témoin, fait avec les mêmes ingrédients, moins la cendre; mais comme celle-ci servait de fondant, nous la remplacions par du carbonate de soude. En outre, ne voulant pas omettre la limaille de fer, et craignant, d'un autre côté, que sa présence pût gêner la fonte, nous avons pris l'expédient de sulfatiser la litharge. Ainsi les témoins, comme ou le voit, étaient faits dans de telles conditions, qu'ils devaient tendre à diminuer la véritable richesse de l'essai dans lequel ils servaient de point de comparaison. Les coupellations des deux culots de plomb, l'un provenant de l'essai, l'autre du témoin, ont été faites simultanément: dans les cas où les boutons de retour étaient pondérables, on les pesait, en tenant compte du bouton à peine perceptible du témoin.

Voici la liste des essais avec le poids net des boutons d'argent obtenus par la coupellation:

I.	Cendres de Fucus serratus. 100	grammes;
	Litharge pure 20	
	Flux noir	
	Limaille de fer 12	
	Silice	
	Culot de plomb	6 <sup>gr</sup> ,500
	Bouton d'argent	o <sup>gr</sup> ,001

Litharge pure	II.	Cendres de Fucus ceramoïdes. 100 grammes;
Limaille de fer		Litharge pure 20
Silice		Flux noir
Culot de plomb 847,700 Bouton d'argent 047,001  III. Cendres de Fucus nodosus 100 grammes; Litharge pure 20 Flux noir 15 Limaille de fer 30 Silice 25 Bicarbonate de soude 10 Culot de plomb 1047,500 Bouton d'argent Impondérable.  IV. Cendres de Fucus canaliculatus 100 grammes; Litharge pure 25 Flux noir 20 Limaille de fer 40 Silice 20 Bicarbonate de soude 20 Bicarbonate de soude 20 Culot de plomb 1247,000 Bouton d'argent Inpondérable.  V. Cendres de Fucus vesiculosus 100 grammes; Litharge pure 25 Flux noir 20 Limaille de fer 40 Silice 20 Culot de plomb 847,400 Bouton d'argent Impondérable.  VI. Cendres d'Ulva compressa 100 grammes; Litharge pure 25 Flux noir 20 Limaille de fer 40 Silice 20 Culot de plomb 847,400 Bouton d'argent Impondérable.  VI. Cendres d'Ulva compressa 100 grammes; Litharge pure 25 Flux noir 20 Limaille de fer 40 Silice 20 Culot de plomb 1947,400		Limaille de fer 15
Bouton d'argent.   Ost,001		Silice 25
III.   Cendres de Fucus nodosus   100 grammes;   Litharge pure   20   5   5   5   5   5   5   5   5   5		Culot de plomb857,700
Litharge pure		Bouton d'argent ou, ou
Flux noir	III.	Cendres de Fucus nodosus 100 grammes;
Limaille de fer		Litharge pure 20
Silice		Flux noir 15
Bicarbonate de soude		Limaille de fer 30
Culot de plomb   10 <sup>tr</sup> ,500   Impondérable.    IV.   Cendres de Fucus canaliculatus   100 grammes;		Silice 25
Bouton d'argent   Impondérable    IV.   Cendres de Fucus canaliculatus   100 grammes;		Bicarbonate de soude 10
IV.       Cendres de Fucus canaliculatus.       100 grammes;         Litharge pure		
Litharge pure		Bouton d'argent Impondérable.
Flux noir	IV.	Cendres de Fucus canaliculatus. 100 grammes;
Limaille de fer		Litharge pure
Silice		Flux noir 20
Bicarbonate de soude		Limaille de fer 40
Culot de plomb		Silice 20
Bouton d'argent		Bicarbonate de soude 20
V.       Cendres de Fucus vesiculosus.       100 grammes;         Litharge pure.       25         Flux noir.       20         Limaille de fer.       40         Silice.       20         Culot de plomb.       8tr,400         Bouton d'argent.       Impondérable.         VI.       Cendres d'Ulva compressa.       100 grammes;         Litharge pure.       25         Flux noir.       20         Limaille de fer.       40         Silice.       20         Culot de plomb.       19tr,400		
Litharge pure		Bouton d'argent Impondérable.
Flux noir	<b>V</b> .	Cendres de Fucus vesiculosus 100 grammes;
Limaille de fer		Litharge pure 25
Silice		Flux noir 20
Culot de plomb		Limaille de fer
Bouton d'argent		Silice 20
VI. Cendres d'Ulva compressa 100 grammes; Litharge pure 25 Flux noir 20 Limaille de fer 40 Silice		Culot de plomb 857,400
Litharge pure       25         Flux noir       20         Limaille de fer       40         Silice       20         Culot de plomb       19 <sup>tr</sup> ,400		Bouton d'argent Impondérable.
Flux noir	VI.	Cendres d'Ulva compressa 100 grammes;
Limaille de fer		Litharge pure 25
Silice		Flux noir 20
Culot de plomb 19tr,400		Limaille de fer 40
Culot de plomb 19 <sup>tr</sup> ,400 Bouton d'argent Douteux.		Silice 20
		Culot de plomb 19 <sup>87</sup> ,400 Bouton d'argent Douteux.

Il résulte de ces expériences que tous les sucus essayés renserment de l'argent, et même, en négligeant les espèces qui n'ont donné qu'un bouton impondérable, on ne peut nier que les sucus serratus et ceramoides n'en renserment une quantité très-sensible, puisque la proportion contenue dans leurs cendres s'élève à \_\_\_\_\_\_. Devons-nous ajouter que nous avons répété nos essais sur de nouvelles cendres, et toujours avec le même succès?

Nous avons vu précédemment que 50 litres d'eau de mer renserment ; milligramme d'argent que nous avons retiré de 1300 grammes de sel marin : en faisant la proportion entre la richesse de ce sel, qui est le principe fixe le plus considérable de l'eau de mer, et la richesse des principes fixes contenus dans les deux fucus, on trouve que celle-ci est vingt-six fois plus forte que la première. Ainsi il nous semble que non-seulement, par ces essais, la présence de l'argent dans l'eau de la mer est amplement confirmée, mais en outre que la faculté condensatrice de ces deux espèces de fucus sur ce métal est rendue manifeste.

Présence de l'argent dans divers produits chimiques.

Si l'on admet la présence de l'argent dans l'eau de la mer, et par cela même dans le sel marin, on en déduit, comme une conséquence inévitable, que certains produits, pour la confection desquels on emploie le sel ordinaire, doivent être argentifères. Ainsi la soude artificielle et l'acide chlorhydrique ordinaire du commerce porteront à leur tour un nouveau témoignage à l'appui du fait que nous annonçons.

Le carbonate de soude artificiel renferme de l'argent, et en plus forte proportion que le sel marin. Cela est facile à concevoir, quand on songe que beaucoup d'autres matières, et notamment l'acide sulfurique, concourent à sa fabrication. Or cet acide est lui-même argentifère, à cause du plomb qu'il renferme, plomb qui contient lui-même de l'argent. L'acide nitrique du commerce n'en est pas dé-

pourvu non plus, et cela doit être, à cause de l'acide sulfurique qui sert à le préparer; peut-être les nitrates du commerce contiennent-ils eux-mêmes de l'argent. Tous ces faits sont faciles à vérifier, dès que l'on peut disposer de litharge pure. Voici ce que l'on peut faire pour le carbonate de soude du commerce : on prépare deux mélanges bien intimes; l'un d'eux avec 100 grammes de carbonate de soude ordinaire, 15 grammes de litharge pure et 8 grammes de flux noir; l'autre mélange doit être identique, excepté que le carbonate de soude artificiel est remplacé par du carbonate de soude tiré du bicarbonate. Les deux culots de plomb seront coupellés parallèlement. Celui provenant du mélange où il y avait du carbonate de soude du commerce donnera un bouton d'argent presque pondérable, tandis que l'autre ne laissera qu'une paillette à peine visible.

Les essais des acides ordinaires du commerce sont encore plus aisés, vu qu'on n'emploie qu'une petite quantité de réactifs. Nous avons évaporé jusqu'à siccité dans des capsules en porcelaine ou en platine, suivant les circonstances, 500 grammes de chaque acide du commerce, c'est-à-dire sulfurique, nitrique et chlorhydrique. Les parois intérieures de chaque capsule ont été nettoyées avec 3 grammes de litharge pure, laquelle a été sondue ensuite avec 1 gramme de flux noir et 10 grammes de bicarbonate de soude. Les trois culots de plomb, soumis à la coupellation, ont laissé des boutons très-sensibles, tandis que leurs témoins n'ont laissé rien de visible sur la coupelle. Autant que nous avons pu juger par la comparaison des trois boutons, il nous a semblé que celui de l'acide nitrique était le plus saible, et celui de l'acide sulfurique le plus fort. Les mêmes expériences, répétées avec des acides purs, ont prouvé, par leurs résultats négatifs, qu'il n'y avait pas d'illusion de notre part.

## Recherche de l'argent dans les végétaux.

Si la soude artificielle renferme de l'argent à cause de sa provenance, il semblerait que la potasse, qui a une origine différente, devrait en être dépourvue; mais il n'en est pas ainsi. Les différents échantillons que nous avons essayés nous ont tous donné de l'argent : c'est pourquoi nous avons voulu nous assurer si les cendres des végétaux terrestres n'en contenaient pas à leur tour.

Nous nous sommes procuré de la cendre en brûlant un mélange de plusieurs espèces de bois (chêne, bouleau, hêtre, charme, tremble, pommier, orme), dans un fourneau qui n'avait jamais servi à aucune opération : 100 grammes de cette cendre, fondus avec 15 grammes de litharge pure, 20 grammes de flux noir, 20 grammes de silice et 100 grammes de bicarbonate de soude, ont produit un culot de plomb pesant 4gr, 3. Un pareil mélange, moins la cendre, a fourni un culot de plomb pesant 12gr,5. Ces deux culots, coupellés simultanément dans la même mousse, ont laissé chacun un bouton d'argent sur les coupelles; mais celui provenant du mélange où il y avait les cendres était, nonseulement très-visible, mais incomparablement plus fort (quoique non pondérable) que celui du témoin : celui-ci consistait en un point que l'œil nu avait de la peine à distinguer.

Dans le but de contrôler cette expérience et de la rendre plus facile, nous avons lessivé 2 kilogrammes de cendre, et la lessive a été évaporée jusqu'à siccité: le résidu de l'évaporation pesait 150 grammes. Il a été fondu en trois creusets différents avec 37 grammes de litharge pure et 1gr,5 de noir de fumée: les trois culots avaient à peu près le même poids, et ils pesaient ensemble 30gr,8. Par la coupellation, on a obtenu un bouton d'argent plus fort sans doute que celui du témoin, mais ne surpassant pas celui obtenu par suite du traitement direct de 100 grammes de cendres. D'où nous

avons conclu que les parties insolubles sont beaucoup plus argentifères que les parties solubles.

Dans les localités où l'on emploie, pour fumer les terres, du sel, des produits marins, des sables du bord de la mer. ou des varechs, il y a lieu d'attribuer à l'intervention de ces substances l'origine de l'argent que peuvent contenir les plantes; mais les arbres dont nous avons essayé les cendres ont végété aux environs de Rennes, où l'on n'emploie pas d'engrais marins (1). Ainsi, sans vouloir contester que, dans certains cas, les engrais ou amendements puissent apporter à la terre végétale des substances argentifères pouvant s'introduire dans les plantes, nous pensons que la présence de l'argent dans les végétaux (si toutefois elle est reconnue comme un fait général) doit tenir à des causes indépendantes de la culture, et qu'elle est en rapport avec le fait de la diffusion de l'argent, et de l'association de cette dernière substance à la plupart des minéraux métalliques; fait que deux de nous ont démontré dans un autre travail. Les eaux d'infiltration qui pénètrent à des profondeurs plus ou moins grandes dans l'écorce terrestre, pour reparaître ensuite sous forme de sources, traversent des masses minérales de diverses natures, et sont, pendant leur trajet, en contact avec des matières de compositions variées. Ces eaux dissolvent une quantité plus ou moins considérable de sels solubles, chlorures, sulfates, nitrates, etc., etc., doivent réagir sur les minéraux métalliques dont elles imprègnent la surface, et, par suite, elles doivent entraîner en dissolution des fractions de ces métaux, ordinairement si petites, qu'elles sont inappréciables par les procédés analytiques; mais ces eaux salifères se concentrent lorsqu'elles pénètrent dans les tissus végétaux, de façon que les corps qui, à cause de leur état de dilution, échappent lorsqu'on les cherche dans les eaux

<sup>(1)</sup> La diminution de la taxe du sel, qui rend aujourd'hui possible l'emploi de cette substance dans l'agriculture, est postérieure à nos expériences.

des sources ou des rivières, peuvent être rendues manifestes sion les cherche dans les végétaux.

Recherche de l'argent dans le sang des animaux.

la présence de l'argent dans les végétaux étant constatée, nous avons été conduits à la rechercher dans les animaux. et nous avons choisi pour objet de nos expériences un ruminant qui ingère de très-grandes quantités de substance végétale : nous avons expérimenté sur le sang du bœuf, que nous pouvions nous procurer en quantité.

Dans une grande capsule en porcelaine de Sèvres, nous avons desséché peu à peu, et en partie carbonaté, 51 kilogrammes de sang de bœuf, recueilli par nous-mêmes à plusieurs reprises dans des récipients en verre. La masse, en partie carbonisée, a été introduite dans une grande capsule neuve en fonte, dont nous connaissions le poids. C'est dans ce récipient que l'on a poussé la calcination jusqu'à ce qu'elle ait semblé s'arrêter à cause des phosphates qui formaient vernis. Nous avons alors lessivé la masse avec de l'eau de source, et nous l'avons soumise de nouveau à l'incinération qui, cette fois, a été complète. On a fait digérer les cendres dans la même eau qui avait servi au lessivage précédent : le liquide, évaporé à sec dans une capsule en porcelaine, a laissé un résidu pesant 320 grammes. Bien que nous fussions convaincus que les parties insolubles des cendres du sang devaient être pour le moins aussi argentifères que les parties solubles, nous avons seulement opéré sur ces dernières, à cause du grand avantage de ne pas employer heaucoup de fondant, la matière saline elle-même pouvant jouer ce rôle. En effet, pour en fondre 320 grammes, nous ne nous sommes servis que de 80 grammes de litharge et de 3er,5 de noir de sumée. On a fait la fonte en six creusets séparés, et le poids total du plomb qu'on en a tiré était de 60gr, 50 : celui du témoin pesait 70 grammes. On a coupellé simultanément, et dans la même moufle, les deux culots

de plomb : celui provenant des cendres du sang a laissé un bouton très-sensible d'argent ; celui du témoin a laissé une paillette, qui n'a pu être manifestée que par la lévigation.

Avant d'accepter ce résultat, nous avons voulu dissiper un doute qu'aurait pu soulever l'emploi d'un récipient en fonte. En effet, la fonte ne contiendrait-elle pas des traces d'argent! Nous sommes convaincus qu'elle doit en contenir, et nous avons voulu connaître quelle diminution de poids avait subie la capsule en fonte où le sang avait été incinéré, afin d'apprécier quelle influence peut avoir l'introduction d'une quantité pareille de fonte dans les cendres examinées. Nous savons bien que la diminution de poids subie par le récipient en fonte n'équivaut pas à une quantité pareille de cette matière entrée dans les cendres; nous savons aussi que l'oxyde de fer provenant d'une telle cause a dû rester dans la partie insoluble sur laquelle nous n'avons pas opéré: toutefois nous avons voulu dissiper tous les doutes.

La capsule en fonte avait perdu 6 grammes de son poids. Nous avons détaché 12 grammes de limaille de cette même capsule, et, après les avoir oxydés, nous en avons fait un essai par fonte et par coupellation; essai qui nous a démontré que 12 grammes de cette fonte, et à plus forte raison 6 grammes, ne renferment pas des traces sensibles d'argent.

N'ayant épargné ni soins ni précautions dans ces longues et fastidieuses recherches, nous croyons que le sang de bœuf renferme une certaine quantité d'argent, et que ce métal doit être considéré comme normal dans l'économie des animaux, au même titre que le fer et le cuivre.

Si la présence de l'argent dans les substances organiques et minérales que nous avons essayées paraît prouvée, néanmoins la généralisation des résultats obtenus pourrait offrir quelque incertitude, et il y aurait de la hardiesse à proclamer immédiatement comme universelle la diffusion

de l'argent dans les trois règnes. En effet, nous avons expérimenté sur un mélange de cendres provenant d'arbres divers qui ont végété, dans le département d'Ille-et-Vilaine, sur certains terrains au-dessus des schistes anciens: de cette expérience, on ne peut pas conclure que les plantes en général, quelle que soit leur station, quel que soit le terrain où elles ont vécu, doivent contenir de l'argent, bien ' que cependant le fait nous paraisse probable, du moins dans de certaines limites et pour beaucoup de végétaux. L'eau de la mer que nous avons soumise à nos essais a été puisée sur le littoral de la Bretagne, près de la côte; il y a lieu de se demander si toute la masse liquide de l'Océan contient de l'argent, ou si la présence de ce métal est bornée à certains parages, à certaines conditions topographiques. Doit-on la considérer comme se rattachant aux essets de la civilisation, comme inhérente à l'existence de l'homme sur la terre? On a calculé que, tous les ans, disparaissent des milliers de kilogrammes d'argent; mais les causes dépendantes de l'homme, et qui tendraient à introduire de l'argent dans la mer, n'agissent que depuis une époque comparativement récente, et elles sont hors de proportion avec la quantité d'argent qui doit exister dans l'Océan, si ces eaux en contiennent partout à peu près la même proportion (1).

Au lieu de faire des expériences multipliées sur des caux ou des végétaux de provenances très-variées (expériences dont la réalisation eût été très-longue et même presque impossible, par la difficulté de se procurer des matières transportées de contrées lointaines avec tous les soins nécessaires), nous avons espéré arriver par une voie indirecte et

<sup>(1)</sup> Deux de nous ont démontré que dans l'hypothèse où toutes les mers seraient également riches en argent et où leur profondeur moyenne serait de ‡ myriamètre, la quantité de ce métal qu'elles tiendraient en dissolution s'élèverait à 2000000 de tonnes, quantité probablement supérieure à celle que l'homme a jamais exploitée.

beaucoup plus courte, à une solution facile, et sinon certaine, du moins assez probable de ces questions, en expérimentant sur les matières minérales qui sont antérieures à l'existence de l'homme sur la terre, et qui nous représentent les productions des anciennes mers, et de la végétation des premières époques géologiques.

Nous avons donc opéré sur le sel gemme et la houille. Si nous parvenons à constater la présence de l'argent dans ces deux substances, nous pouvons considérer la présence actuelle de ce métal dans l'Océan et dans les végétaux comme la continuation de phénomènes qui, à cause de leur ancienneté, se rattachent à une loi constante.

## Recherche de l'argent dans le sel gemme.

Les géologues distinguent deux sortes de gîtes de sel gemme; les uns se trouvent sous forme d'amas au milieu de terrains redressés et disloqués, en rapport avec des roches pyrogénées: on les considère comme ayant une origine éruptive; d'autres, et ce sont les plus étendus, ont la forme de couches régulières intercalées dans des dépôts sédimentaires, et on les regarde comme ayant été formés dans des lacs salés, ou dans des bassins maritimes. Le sel gemme sur lequel nous avons opéré appartient à cette seconde classe de gîtes; il provient des mines de la Lorraine, qui se trouveut, comme on le sait, dans la formation des marnes irisées; et vu les circonstances du gisement de cette substance, son interposition dans un système de couches qui renferme des débris d'animaux marins, la régularité et la grande étendue des assises salifères, ce dépôt ne peut être que le produit d'eaux marines (1).

<sup>(1)</sup> Quoiqu'on ne puisse considérer le sel de la Lorraine autrement que comme un produit marin, il est remarquable que M. Berthier n'y a trouvé que des traces de sulfate de magnésie sans muriate de cette base, et que M. Levallois y a cherché inutilement de l'iode et du brome. (Annales des Mines, tome X, page 259, et tome VI, 3° série.)

Trois kilogrammes de ce sel gemme (1) ont été dissous dans l'eau de source contenue dans des récipients en porcelaine. On a décanté la dissolution, et on l'a soumise à un courant d'hydrogène sulfuré qui avait traversé deux flacons laveurs. La saturation accomplie, on a laissé le liquide en repos, à l'abri du contact de l'air, pendant trois mois, et puis on l'a décanté. Le dépôt, après avoir été lavé (sans filtration) et séché dans une petite capsule en porcelaine, a été soigneusement mêlé avec une prise de litharge pure; le mélange, enveloppé dans une feuille de plomb pur pesant 6 grammes, a été coupellé concurremment avec une quantité presque double du même plomb : on a obtenu ainsi un bouton d'argent très-visible, tandis que le témoin n'a rien laissé que l'on pût voir à l'œil nu.

Cet essai ne peut donner lieu à aucun doute, car, pour l'effectuer, on l'a réduit, pour ainsi dire, à son expression la plus simple: il n'y a eu ni pulvérisation, ni tamisage, ni filtration, ni fonte, ni emploi de grandes quantités de réactifs, si bien que l'intervention du témoin était superflue. Cependant, malgré tous ces soins, la présence de l'argent a été rendue manifeste (2). Passons à la houille.

<sup>(1)</sup> Nous devons à l'obligeance de M. de Haldat, de Nancy, le sel gemme sur lequel nous avons opéré.

<sup>(2)</sup> Les récipients en verre qui servent à nos expériences doivent être très-faiblement argentifères, puisque leurs ingrédients le sont en général On pourrait donc objecter que l'argent décelé par le gaz sulfhydrique dans une dissolution de sel marin ou de sel gemme pourrait provenir du verre, celui-ci restant en contact plusieurs mois avec le liquide. Mais nous ferons observer que jamais nous n'avons vu la moindre altération dans la transparence et la limpidité des récipients où avaient séjourné les dissolutions. Or comment ces dissolutions pourraient-elles enlever des quantités trèssensibles d'argent au verre qui n'en contient que des traces, sans l'attaquer profondément? Et, dans ce cas, comment la transparence ne serait-elle pas troublée? Au surplus, nous avons conservé pendant des mois, dans ces mêmes récipients, des dissolutions de chlorure de sodium artificiel pur préparées par nous-mêmes et saturées d'hydrogène sulfuré, sans que nous soyons parvenus à découvrir de l'argent dans le dépôt.

## Recherche de l'argent dans la houille.

Dix kilogrammes de houille anglaise d'excellente qualité ont été incinérés dans un fourneau à réverbère qui n'avait pas encore servi. La cendre séparée des escarbilles pesait 200 grammes : la moitié a été fondue en deux fois avec 60 grammes de silice, 40 grammes de borax fondu, 250 grammes de bicarbonate de soude, 30 grammes de litharge pure, 10 grammes de flux noir, et 10 grammes de limaille de ser. Les deux culots de plomb pesaient ensemble 16gr, 15. Le témoin, préparé avec les mêmes matières moins les cendres, a donné deux culots dont le poids collectif a été trouvé de 24gr, 20. Les deux coupellations ont marché de front, et l'on a obtenu deux boutons très-petits; mais celui de la houille nous a semblé plus fort que celui du témoin. L'autre moitié de la cendre soumise aux mêmes essais a produit le même résultat. Dans ces expériences, le témoin a donné un bouton sensible, à cause de la grande quantité de réactifs que l'on a fait intervenir; mais cependant la comparaison immédiate des boutons de retour pourrait nous rassurer. Malgré un examen minutieux, qui ne nous a' pas laissé découvrir la moindre quantité de pyrite dans la houille sur laquelle nous avons expérimenté, il serait peut-être téméraire d'affirmer qu'il n'y en avait pas une seule trace. Le peu d'argent que nous croyons avoir reconnu dans cette houille proviendrait-il de traces inaperçues de pyrite? Les pyrites de fer sont en général très-pauvres en argent, et il est dissicile d'admettre qu'une fraction de cette substance, assez faible pour échapper à l'investigation la plus minutieuse, puisse être la source d'une quantité sensible d'argent. Quoi qu'il en soit, nous allons au-devant de cette objection; et d'ailleurs, cu égard aux circonstances dans lesquelles a été faite l'expérience, à la grande quantité de réactifs employés, nous ne regardons pas la présence de l'argent dans la houille comme évidemment prouvée.

Toutes ces expériences tendent à établir deux faits, que l'on n'aura pas de peine à accepter si l'on en admet un troisième, dont ils semblent être une conséquence. La présence de l'argent dans l'eau de la mer et dans l'économie vivante se rattache à la grande diffusion de ce métal dans la nature minérale. Conteste-t-on ce dernier fait, il faut douter des deux autres. Mais, d'ailleurs, comment pourraitem le révoquer en doute sans nier en même temps qu'il est possible de se procurer de la litharge, du plomb et du carbonate de soude, presque dépourvus d'argent; que la coupellation est un des réactifs les plus sensibles pour découvrir ce métal; que l'emploi des témoins est un contrôle suffisant, et sans repousser enfin les résultats d'un grand nombre d'expériences?

Recherche du plomb et du cuivre dans les fucus.

Le même principe qui nous a portés à rechercher l'argent dans l'eau de la mer nous a aussi décidés à y rechercher le plomb et le cuivre; mais différents motifs nous ont obligés à employer une voie détournée et à recourir aux fucus. En suivant cette marche, nous n'avons fait qu'appliquer un principe connu; à savoir, que l'on peut compléter l'analyse d'un milieu par celle des matières qui y sont plongées et qui y puisent leurs éléments. Nous avons choisi les algues de préférence à toute autre plante marine, parce qu'étant dépourvues de véritables racines, elles n'empruntent aux rochers qu'un point d'appui, et les principes qu'elles renferment ne peuvent provenir que de l'eau de la mer.

Nous commencerons par décrire les procédés que nous avons suivis pour découvrir le plomb. Nous avons incinéré 10 kilogrammes d'un mélange de plusieurs espèces de fucus secs, dans lequel dominaient le serratus, le nodosus et le ceramoïdes, fucus qui ont été recueillis sur la côte de Saint-Malo. On a effectué l'incinération dans une capsulc

en fonte. Les cendres pesaient 1k,700 : nous les avons lavées à grande eau, pour les dépouiller des parties solubles et notamment du sulfate de chaux qu'elles renferment en abondance. La portion insoluble a été mise en contact avec la quantité d'acide nitrique strictement nécessaire pour opérer la dissolution à chaud; après plusieurs jours de repos, nous avons ajouté à la masse beaucoup d'eau de source : pour toutes ces opérations, on s'est servi de capsules en porcelaine. Après filtration, le liquide a été introduit dans un flacon en verre ordinaire, et on l'a saturé par de l'hydrogène sulfuré lavé; la masse est devenue d'un gris sale, et il s'est formé immédiatement un précipité de sulfate de chaux très-léger et très-floconneux (1). Après plusieurs semaines de repos, nous avons filtré, et dès que le filtre a été sec, il nous a été facile, à l'aide d'une barbe de plume, d'enlever presque tout le sulfate de chaux qui n'y adhérait que légèrement sous la forme d'une masse neigeuse : alors, il ne restait sur le filtre qu'une masse excessivement mince d'une couleur brunâtre; ne pouvant pas la détacher, on a saisi le filtre avec une pince en platine, et on l'a brûlé sur une capsule en porcelaine : les cendres ont été dissoutes dans l'acide nitrique, et la dissolution a été étendue d'eau, en sorte que son volume a été d'environ 200 centimètres cubes. Après filtration, on a aiguisé fortement le liquide par de l'acide sulfurique pur; il y a eu un léger trouble, et au bout de douze heures de repos, il s'est formé un dépôt blanc et très-lourd, dont le poids a été trouvé égal à 0gr,047. Il nous a été très-facile de constater que ce précipité n'était autre chose que du sulfate de plomb; en esset, nous en avons retiré presque tout le métal à l'aide du chalumeau.

Comme le poids de la cendre sur laquelle nous avons

<sup>(1)</sup> Nous avons constaté qu'une dissolution saturée de sulfate de chaux, soumise à un courant d'hydrogène sulfuré, abandonne le tiers de son sel.

d'abord opéré était de 1700 grammes, et que 32 milligrammes de plomb correspondent à 47 milligrammes de silfate, il en résulte que les cendres de nos fucus renferment au moins -10 ou de plomb. Nous avons dit au moins, car il est certain que la portion soluble des cendres sur laquelle nous n'avons pas opéré, l'ayant trouvée trop pauvre en plomb, doit néanmoins en contenir une certaine quantité; en outre, le sulfate de chaux que l'on a enlevé de dessus le filtre doit nécessairement'être imprégné de sulfure de plomb : enfin, rien ne prouve que ce qui a échappé à l'action dissolvante de l'acide nitrique ne contient pas de plomb, ne fût-ce que sous forme de silicate. En un mot, les chimistes reconnaîtront que le procédé dont nous nous sommes servis entraîne beaucoup de pertes, mais nous avons aussi reconnu qu'il est difficile d'en trouver un meilleur.

Nous devons maintenant parler de tout ce que nous avons fait pour nous assurer que les réactifs, les récipients et le papier qui nous avaient servi, n'avaient pu occasionner d'erreur.

Quant à l'incinération, il n'y a aucune crainte à avoir : elle a été faite à l'air libre, dans une capsule en fonte destinée exclusivement à cet usage. Mais le papier qui a servi aux filtrations, l'acide nitrique qui a dissous les cendres, les vases en verre où les dissolutions ont séjonrné, méritent de notre part le plus scrupuleux examen.

Nous avons incinéré plusieurs feuilles du même papier qui a servi à nos filtrations. Les cendres, essayées au chalumeau ou traitées successivement par les acides nitrique et sulfurique, n'ont pas laissé apercevoir la moindre trace de plomb.

Un kilogramme de notre acide nitrique (c'est-à-dire une quantité plus forte que celle que nous avons consacrée à la dissolution des cendres) a été évaporée presque à siccité dans une capsule en platine : on a lavé l'intérieur de la capsule, et on a versé dans cette eau de lavage une certaine quantité d'acide sulfurique. Après douze heures, on n'avait pas remarqué la moindre réaction. Enfin, nous avons examiné le verre, soit par le chalumeau, soit par l'analyse directe, et, dans les deux cas, nous y avons trouvé une faible quantité de plomb.

Nous nous sommes donc crus obligés de prouver que le plomb découvert par nous dans les fucus ne provenait pas des récipients en verre. Si l'on examine attentivement notre procédé, on voit que les liquides qui avaient été en contact pendant quelques semaines avec le verre étaient formés d'acides assez étendus et saturés d'hydrogène sulfuré. Si l'on fait un témoin, ou, en d'autres termes, si on laisse séjourner dans le même récipient et pendant un même laps de temps un liquide analogue saturé d'hydrogène sulfuré et formé d'acide sulfurique, nitrique, phosphorique, et d'un peu d'acide chlorhydrique, on se mettra à même, par une analyse ultérieure de ce mélange, de décider si le verre a pu lui abandonner du plomb. Nous avons suivi cette marche, et nous nous sommes convaincus que le récipient en verre n'avait été aucunement entamé. D'ailleurs, après cette épreuve, le récipient avait conservé sa transparence et sa limpidité.

Bien que rassurés sous ce rapport, comme il aurait pu se faire qu'une cause à laquelle nous n'aurions pas songé eût pu nous induire en erreur, en nous faisant trouver du plomb, qui en réalité n'aurait pas appartenu aux fucus, nous avons soumis trois fois leur cendre an même traitement et toujours avec le même succès.

Ainsi, certains que ni les réactifs, ni les récipients, ni le papier, n'ont pu causer d'erreur, rassurés d'ailleurs par le résultat constant de trois expériences successives, nous croyons pouvoir conclure que les fucus, ou du moins certaines espèces prises dans le voisinage de Saint-Malo, renferment du plomb, et nous n'hésitons pas à admettre par induction

•

que cemétal existe dans l'eau de la mer du même parage et pobablement dans toute la masse de l'Océan.

Voici ce que nous avons fait pour découvrir le cuivre.

Depuis longtemps nous avions remarqué une auréole reditre autour des boutons de retour, toutes les fois que le plumb coupellé provenait d'une fonte de sel marin; mais il n'en était pas de même pour les témoins. Cette auréole mus indiquait le cuivre dans le sel, mais cet indice était trop léger pour nous inspirer une conviction; cependant cétait un motif de plus pour compter sur la réussite des recherches que nous allions entreprendre sur les fucus. Nous sommes parvenus à constater la présence du cuivre dans ces plantes par deux procédés différents. Le premier aété le plus commode et le plus prompt.

On doit se souvenir que, dans les expériences précédentes, le plomb a été précipité de sa dissolution à l'aide de l'acide sulfurique. La liqueur acide séparée du sulfate de plomb a été concentrée et traitée par un excès d'ammoniaque: par la filtration, on a vu que la liqueur ammoniacale était bleue; elle a été sursaturée et mise en contact avec un fil de fer décapé, qui bientôt s'est recouvert de cuivre métallique.

On voit donc que dans la dissolution plombique dont nous avons parlé plus haut, il y avait aussi du cuivre; mais ce métal est si répandu, que dans le cas où sa constatation est précédée par des manipulations plus ou moins complexes, elle laisse toujours des doutes C'est pourquoi nous avons voulu vérifier le résultat par le procédé suivant, qui est beaucoup plus long, mais aussi plus simple.

On a introduit dans un grand flacon en verre (préalablement lavé à l'eau régale) 1275 grammes de varechs non desséchés; on a ajouté assez d'eau de source pour que les plantes se trouvent complétement submergées; on a saturé de chlore bien lavé la masse liquide, puis le flacon a été bouché, et on a laissé réagir pendant vingt-quatre heures.

On a répété tous les jours la même opération, jusqu'à blanchiment complet des fucus et à cessation apparente de toute réaction; on a décanté la liqueur dans une capsule en porcelaine, où elle a été considérablement réduite par évaporation; on l'a ensuite saturée par de l'ammoniaque, filtrée et amenée à l'état neutre par de l'acide acétique extrêmement pur : quelques gouttes de cyanure jaune de potassium ont communiqué à la masse entière une couleur rougebrun, qui est la réaction caractéristique des sels de cuivre. Comme on le voit, ce procédé est extrêmement simple. Le chlore ayant traversé deux flacons laveurs n'a pu apporter ·lui-même du cuivre dans la liqueur du récipient. Le récipient, même en admettant qu'il contienne des traces de ce métal, n'a pu en céder suffisamment pour occasionner une réaction semblable (1). Quant à l'ammoniaque et à l'acide acétique, nous étions sûrs de leur pureté. Enfin, on ne pourra pas attribuer à quelques centimètres carrés de papier lavé à l'acide chlorhydrique la faculté d'introduire dans 350 ou 400 centimètres cubes de liquide assez de cuivre pour donner une réaction si prompte et si marquée.

La présence normale du cuivre dans la nature organisée étant aujourd'hui un fait généralement admis, on peut conclure que si les plantes terrestres puisent dans le sol ce métal, de même les fucus doivent le tirer de l'eau de la mer, c'est-à-dire du milieu où ils vivent.

D'après ce que nous venons de voir, on est porté à se demander si le plomb qui accompagne l'argent et le cuivre dans l'eau de la mer, et très-probablement pour la même cause, ne suivrait pas ces deux métaux dans l'économie vivante. Si l'observation de M. Millon, sur la présence du

<sup>(1)</sup> Nous avons examiné plusieurs fois des dissolutions de chlore qui avaient séjourné pendant plusieurs mois dans des flacons en verre, sans pouvoir y découvrir la moindre trace de cuivre. Au surplus, le même flacon qui a servi à notre expérience a contenu pendant plusieurs mois une dissolution saturée de chlore, dans laquelle le cuivre a été cherché en vain.

plomb dans le sang, était consirmée, la réponse serait affirmative.

#### Conclusion.

En résumé, nous avons démontré la présence de l'argent, du plomb et du cuivre dans l'eau de la mer, soit par voie directe, soit en expérimentant sur des fucus. Ce résultat, qui paraîtra singulier au premier abord, est cependant facile à comprendre si l'on songe que les sulfures de plomb et de cuivre sont très-répandus dans la nature, qu'il en est de même du sulfure d'argent, qui est tantôt seul, tantôt associé aux autres métaux. L'eau salée attaque tous ces sulfures et les transforme en chlorure qu'elle dissout : les eaux qui circulent dans les parties supérieures de l'écorce terrestre, et qui contiennent presque toujours des chlorures et autres sels alcalins, réagissent, de même que les eaux marines, sur ces sulfures naturels; elles leur enlèvent de petites quantités de métaux qu'elles entraînent en dissolution, et font pénétrer dans le tissu des plantes. Les mêmes eaux ingérées concourent, avec les aliments, à faire passer dans l'économie animale les métaux à qui elles servent de dissolvant.

Or, si des expériences exécutées avec grand soin et avec toutes les précautions nécessaires pour éviter des erreurs, nous conduisent à découvrir la présence de l'argent, du cuivre et du plomb dans l'Océan actuel, et celle de l'argent dans les mers anciennes, ainsi que dans les plantes et les animaux qui vivent autour de nous, ces résultats, quelque étranges qu'ils semblent, sont entièrement conformes aux lois naturelles.

1

3

#### NOTE

Sur l'incombustibilité momentanée des tissus organiques vivants et sur la constitution physique des corps à l'état sphéroïdal;

PAR M. P.-H. BOUTIGNY (d'Évreux).

(Lu à l'Académie des Sciences, dans la séance du 29 octobre 1849.)

Des doutes sont restés dans quelques esprits sur la réalité des faits d'incombustibilité momentanée que j'ai eu l'hon-neur de rappeler à l'Académie, et sur la théorie que j'ai proposée pour expliquer ces faits étranges, étranges surtout pour celui qui en entend parler ou qui les voit pour la première fois.

Ce sentiment de défiance est contagieux à ce qu'il paraît, car je me suis pris à douter moi-même, et je me suis demandé si je n'aurais pas été victime de quelque illusion que j'aurais ensuite, et de la meilleure foi du monde, présentée comme une réalité.

Quand on en est là, la voie est toute tracée: c'est de recommencer les expériences, de les multiplier, de les varier, et surtout de les simplifier pour les rendre accessibles à tous: c'est ce que j'ai fait.

A la surface d'un boin de plomb, j'ai projeté quelques gouttes d'eau distillée, qui ont passé à l'état sphéroïdal; puis de l'alcool, même phénomène; puis enfin de l'éther hydrique, qui s'est comporté comme l'alcool.

De tels résultats étaient assurément fort encourageants, et l'hésitation ne m'était plus permise. J'ai donc expérimenté de nouveau, et je l'ai fait de la manière suivante:

J'ai mouillé l'index avec de l'eau, je l'ai plongé dans le même bain de plomb, et j'ai éprouvé la sensation de chaleur que donne l'eau à l'état sphéroïdal. J'ai recommencé l'expérience avec de l'alcool, et la sensation éprouvée a été encore une sensation de chaleur, mais tout à fait supportable.

Ensin, j'ai sait une troisième expérience en mouillant mon doigt avec de l'éther. Cette sois, nulle sensation de chaleur, mais en revanche une sensation agréable de fraîcheur, qui a quelque chose de velouté. Je ne saurais exprimer autrement l'impression qui m'est restée de cette expérience.

Je l'ai répétée un grand nombre de fois, et je n'hésite pas à déclarer qu'elle est de la plus parfaite innocuité, et que la main de femme, la plus blanche et la plus délicate, pourrait la répéter sans le moindre danger; je dis plus, sans le plus léger inconvénient.

Toutefois, je dois faire remarquer que les résultats de cette expérience sont variables comme les éléments dont elle se compose. Ainsi, par exemple, une personne qui mouillerait son doigt avec de l'éther, et qui ne le plongerait pas immédiatement dans le métal en fusion, éprouverait une sensation de chaleur, la même que l'on éprouve sans l'immersion préalable dans l'éther, et cela, par suite de la réduction en vapeur de ce liquide, éminemment volatil (1).

On courrait encore le risque de se brûler profondément en immergeant le doigt dans le métal au moment de sa solidification, car il pourrait arriver que le doigt y restât engagé ou qu'une certaine quantité de métal s'y attachât, et je parle en toute connaissance de cause de la possibilité de ce dernier fait; j'y ai été pris plusieurs fois.

L'alcool et l'éther, qui conviennent si bien pour expérimenter avec le plomb fondu, seraient tout à fait impropres aux expériences qui se font dans la fonte de fer, la

<sup>(1)</sup> Un mélange de 10 grammes d'alcool et de 20 grammes d'éther, dans lequel on fait dissoudre 1 gramme de savon, convient très-bien pour répéter couramment ces sortes d'expériences.

température étant assez élevée pour les enflammer, ainsi que je l'ai constaté par plusieurs expériences.

Ici je dois noter un fait remarquable, et bien propre à confirmer la théorie que j'ai donnée dans mon précédent Mémoire, et à laquelle je n'ai rien à changer aujourd'hui; c'est que les parties de la main qui ne sont pas immergées dans le métal en fusion, et qui sont soumises à l'action du rayonnement de la surface du bain, éprouvent une sensation de chaleur douloureuse suivie de rougeur à la peau. Au contraire, les parties plongées dans le bain en sortent saines et sauves (1).

Maintenant j'abandonne ce sujet, désormais épuisé pour moi, et j'arrive à un autre ordre de faits, d'une toute autre valeur à mes yeux, au point de vue de la science pure; je veux parler de la constitution physique de la surface d'un corps quelconque à l'état sphéroïdal.

Dans un opuscule (2) que j'ai eu l'honneur d'adresser à l'Académie, j'ai décrit une expérience, qui consiste à faire passer l'ammoniaque à l'état sphéroïdal, et à y projeter quelques milligrammes d'iode qui s'y mêlent, et finissent par s'y dissoudre; mais pendant la réaction, si l'on examine le mélange avec attention, on voit « des courants » nombreux qui se dirigent et se croisent dans tous les sens » avec une vitesse que l'œil peut à peine suivre; ce sont » comme des tourbillons sans nombre.... (3). » Il m'avait bien semblé, dès l'origine, que la couche qui limitait le sphéroïde ne participait, en aucune façon, aux mouvements qui avaient lieu dans les couches sous-jacentes.

<sup>(1)</sup> Je remercie M. Davidson, de la Villette, d'avoir bien voulu mettre une fois de plus son fourneau à ma disposition. Je remercie aussi M. Conerat, l'un de ses fondeurs, de son empressement à me seconder dans ces expériences véritablement renouvelées des Grecs, ainsi que je l'ai établi dans mon premier Mémoire.

<sup>(2)</sup> Nouvelle branche de Physique ou Études sur les corps à l'état sphéroïdal, 2e édition.

<sup>(3)</sup> Nouvelle branche de Physique, etc., page 103, 84e expérience.

D'autres expériences avaient confirmé cette observation, et il ne me restait plus le moindre doute à cet égard; mais ce n'était point assez: il fallait encore que je fusse en état de faire passer cette conviction dans l'esprit des autres observateurs, de ceux-là surtout qui ne croient pas qu'il soit absolument nécessaire d'avoir passé par la filière des écoles ou d'appartenir aux corps privilégiés, pour lire dans le grand livre de la nature, et découvrir une des mille vérités qu'elle tient en réserve pour ceux qui prennent sérieusement la peine de l'interroger.

C'est à l'aide de l'expérience suivante que j'espère pouvoir établir que les corps à l'état sphéroïdal sont limités par une couche de matière dont les molécules sont liées de telle sorte, qu'on peut la comparer à une enveloppe solide, transparente, d'une épaisseur infiniment petite et douée d'une très-grande élasticité.

On prend 5 centigrammes de charbon roux en poudre, chaque grain n'ayant pas plus de 1 de millimètre dans sa plus grande dimension; on délaye cette poudre dans 10 grammes d'eau distillée, puis, à l'aide d'une pipette, on projette quelques gouttes de ce mélange dans une capsule en platine très-polie et rouge de seu, et l'on observe ce qui se passe; le voici : les courants que j'ai signalés plus haut se manisestent d'une manière très-apparente sans que la couche qui limite le sphéroïde y participe en quoi que ce soit. Quelquesois de petits grains de charbon traversent la couche extérieure et s'y fixent; ce sont autant de points de repère. Quand on a eu la patience d'attendre ce résultat, il ne peut rester le plus léger doute dans l'esprit, les courants continuant à marcher en tous sens dans l'intérieur du sphéroïde, tandis que la couche extérieure reste tout à fait étrangère à ces courants (1).

<sup>(1)</sup> L'expérience pouvant durer longtemps, on entretient le volume du sphéroïde en ajoutant de temps à autre quelques gouttes d'eau distillée.

Ann. de Chim. et de Phys., 3e série, T. XXVIII. (Février 1850.)

En ajoutant un peu d'eau de chaux au mélange d'eau et de charbon, le phénomène est beaucoup plus marqué; mais alors on peut objecter que c'est une couche de carbonate de chaux qui limite le sphéroïde, et, en effet, toute la chaux passe à l'état de carbonate à la surface du sphéroïde.

Ainsi, comme je l'ai dit plus haut, les corps à l'état sphéroïdal sont terminés par une couche dont la cohésion est assez grande pour être considérée comme étant solide ou dans un état moléculaire particulier, analogue à l'état solide, qui l'isole, pour ainsi dire, du reste de la masse.

Ce fait servira-t-il à expliquer certaines propriétés de la matière à l'état sphéroïdal, notamment la lenteur de l'évaporation, qui est pour l'eau, comme on sait, cinquante fois plus lente dans une capsule à + 200 degrés que par ébullition dans les conditions ordinaires? Servira-t-il à dévoiler la cause de la permanence de l'état sphéroïdal, même de l'acide sulfureux et du protoxyde d'azote dans le vide et dans des capsules rouges de feu? C'est ce que l'analyse nous apprendra sans doute quelque jour (1).

L'opinion que je viens d'émettre brièvement sur la constitution physique des corps à l'état sphéroïdal, quoique basée sur l'expérience et l'observation, ne sera certainement pas admise sans conteste; elle est trop paradoxale pour qu'il en soit autrement (2).

Ainsi, on m'objectera que la couche solide qui termine les corps à l'état sphéroïdal doit être moins dense que la partie liquide, autrement elle se précipiterait vers le

<sup>(1)</sup> La permanence de l'état sphéroïdal des gaz liquésiés dans le vide et dans des capsules rouges de seu, c'est-à-dire dans des conditions où ils devraient bouillir immédiatement ou saire explosion, a passé insperçue en France. C'est pourtant un fait considérable et bien digne de sixer l'attention des physiciens et des géomètres.

<sup>(2)</sup> Le comte de Rumford aurait émis, il y a une quarantaine d'années, une opinion analogue. Était-ce une hypothèse ou une déduction de l'expérience? C'est ce que j'ignore, n'ayant pas pu me procurer l'ouvrage dans lequel se trouverait cette découverte.

centre de la sphère en vertu de l'attraction; or, ajouterat-on, cela est contraire aux lois générales de la physique, un solide étant toujours plus dense que le liquide qui l'a fourni. A cela je réponds que cette loi n'est pas aussi générale qu'on le croit; en voici des exceptions, la première est bien connue: 1° l'eau solide est moins dense que l'eau liquide; 2° beaucoup de métaux sont moins denses que le mercure; 3° l'argent solide flotte sur le mème métal en fusion (Persoz); 4° le poids spécifique du plomb fondu est plus élevé que celui du même métal à l'état solide (Boutigny, d'Évreux); etc., etc.

Comme on voit, cette objection est sans valeur; s'il en est d'autres, j'attendrai qu'elles se produisent pour les admettre ou les rejeter selon qu'elles me paraîtront ou non fondées, et puis le temps et le public savant prononceront en dernier ressort.

# MÉMOIRE SUR LES FORMES CRISTALLINES DU WOLFRAM;

PAR M. DESCLOIZEAUX.

Jusque dans ces dernières années, la plupart des minéralogistes, s'appuyant sur les formes habituelles des beaux et grands cristaux de wolfram de Zinnwald, s'accordaient à rapporter ce minéral au système du prisme rhomboïdal oblique.

Il régnait seulement un peu d'incertitude sur les dimensions exactes de la forme primitive, parce que le volume, en général considérable, des cristaux de cette localité, ne permettait guère l'emploi du goniomètre de réflexion.

En 1845, M. G. Rose publia, dans le t. LXIV, p. 171, des Annales de Poggendorff, un Mémoire intitulé: Similitude des systèmes cristallins du tantalite et du wolfram, dans lequel l'illustre minéralogiste cherchait à prouver

que le wolfram appartenait réellement au prisme rhomboïdal droit, et qu'il était isomorphe avec le tantalite.

A l'appui de cette manière de voir, M. Rose décrit des cristaux provenant, les uns de Schlaggenwald, et les autres de Nertschinsk en Sibérie, qui présentent à leur sommet de facettes d'apparence tout à fait symétrique. Des cristaux d'Ehrenfriedersdorff, figurés aussi par M. Rose, et remarquables par leur aplatissement et par une base trèsétendue, paraissent hémiédriques, comme la plupart des grands cristaux de Zinnwald; seulement, les faces qui manquent aux uns sont justement celles qui existent sur les autres.

Enfin, d'après M. Breithaupt, ces mêmes cristaux de Zinnwald offriraient souvent, d'une manière symétrique, deux des faces qu'on croyait n'exister que d'un seul côté.

Les cristaux de Nertschinsk, d'Ehrenfriedersdorff et de Schlaggenwald sont beaucoup plus petits que ceux de Zinnwald, mais leurs faces sont ternes, et M. Rose n'a pu vérifier si les incidences des plans regardés comme symétriques étaient réellement égales.

Depuis la publication de ce travail, M. ledocteur Kerndt a fait paraître, en 1847, dans le Journal für praktische Chemie, vol. XLII, p. 81, un Mémoire étendu sur la forme cristalline et la composition chimique des combinaisons naturelles et artificielles du tungstène.

Au moyen de quelques modifications apportées au grand goniomètre de Mittscherlich, l'auteur a pu mesurer, avec beaucoup de soin, de grands cristaux très-nets de Zinn-wald; malheureusement ces cristaux n'offraient pas, dans la disposition de leurs plans, la symétrie signalée par M. Breithaupt: de sorte que les incidences obtenues par M. Kerndt peuvent bien servir à rectifier les mesures un peu incertaines que l'on possédait jusqu'ici, mais elles n'apprennent rien sur le système cristallin qu'il convient réellement d'assigner au wolfram.

A peu près à la même époque, M. Damour décrivait des le Bulletin de la Société Géologique, année 1847, 1.V, p. 106, une nouvelle variété de wolfram, provenant de la carrière de la Vilate, près Chanteloube, et renfermant environ 1 pour 100 d'acide tantalique.

les cristaux de cette variété, généralement minces et allongés, toujours très-petits, composent, par leur pénération en tous sens, des masses confuses, quelquefois bacillaires, offrant de nombreuses faces miroitantes produites par le clivage facile, commun aux wolframs de toutes les localités connues.

Il est presque impossible d'extraire de ces masses des individus offrant les deux sommets, mais on en obtient quelquefois dont le sommet unique est assez complet.

Les plus petits de ces cristaux, dont la largeur ne dépasse guère 1 à 1½ millimètre, et qui sont très-aplatis,
ont en général des plans assez brillants pour se prêter à
l'usage du goniomètre de réflexion; cependant, malgré cette
apparence, et malgré leur peu d'étendue, ces plans ne sont
pas aussi unis qu'on serait tenté de le croire au premier
aspect, et leurs mesures présentent souvent des oscillations
assez considérables.

Les principales formes que j'ai rencontrées sont représentées par les fig. 2, 3, 4, Pl. III, qui montrent que les cristaux de Chanteloube portent quelquesois, comme ceux de Nertschinsk, décrits par M. Rose, des facettes d'apparence symétrique: parmi les incidences de ces faces, ce sont surtout celles qui pouvaient m'apprendre si le prisme primitis était droit ou oblique, que je me suis attaché à mesurer avec le plus de soin.

Le cristal représenté par la fig. 2, dont la moitié de gauche était seule complète, était celui qui se prêtait le mieux à cette détermination: dans ce cristal, la face verticale m était terne, h³ était unie et miroitante; h¹ antérieure, assez miroitante, offrait cependant deux images;

 $h^1$  postérieure était au contraire parsaitement nette;  $e^1$  et  $d^{\frac{1}{2}}$ , unies et miroitantes, ne donnaient lieu qu'à une seule image résléchie, tandis que  $b^{\frac{1}{2}}$ , un peu plus terne, présentait deux images.

Voici le résultat d'observations répétées un grand nombre de fois, à différentes époques, sur ce cristal :

```
c^{1} sur h^{1} antérieure = 91^{\circ} 10' à 91^{\circ}30' (2 images sur h^{1});

e^{1} : h^{1} postérieure = 88.30 (h^{1} très-miroitante);

d^{\frac{1}{2}} : h^{1} antérieure = 128.5 à 128^{\circ}45' (2 images sur h^{1});

b^{\frac{1}{2}} : h^{1} postérieure = 127.45 à 127.25 (2 images sur b^{\frac{1}{2}};

d^{\frac{1}{2}} : e^{1} = 142^{\circ}45';

b^{\frac{1}{2}} : e^{1} = 140.50 à 141.25 (2 images sur b^{\frac{1}{2}}).
```

D'autres cristaux, plus ou moins complets, ont fourni des incidences, toutes comprises entre les limites ci-dessus; aussi, malgré les variations offertes par quelques-unes de ces incidences, variations qui tiennent aux pénétrations et aux groupements, dont les plus petits cristaux de wolfram ne sont pas exempts, on peut conclure du tableau précédent, que leur forme primitive n'est pas un prisme droit, puisqu'on ne trouve jamais que la face  $e^1$  soit perpendiculaire à la face verticale  $h^1$ , ni que les angles de  $b^{\frac{1}{2}}$  et  $d^{\frac{1}{2}}$  avec  $e^1$  soient égaux.

En admettant, d'après ces premières mesures, que le wolfram appartient au prisme rhomboïdal oblique, il ne restait plus qu'à choisir une forme primitive dont les dimensions fussent telles, que les modifications qui s'en déduisent, offrissent des incidences aussi rapprochées que possible de celles qui paraissent avoir été observées avec le plus de soin.

J'ai surtout été guidé, dans cette détermination, par les

nombres donnés dans le Mémoire de M. Kerndt, et par mes observations sur les petits cristaux de Chanteloube.

La forme à laquelle je me suis arrêté, après de nombreux essais, est un prisme rhomboïdal légèrement oblique, de 101 degrés, dans lequel la base fait avec les faces latérales un angle de 91°32′, et dont un des côtés de la base est à la hauteur, dans le rapport des nombres 10000:6557.

Cette forme peut être regardée comme une forme limite, car l'inclinaison de la base sur les faces latérales dissère assez peu de 90 degrés; il n'est donc pas étonnant de voir des cristaux de certaines localités avec des modifications hémiédriques, tandis que ecux de quelques autres localités offrent une apparence symétrique.

D'ailleurs, l'obliquité de la forme primitive du wolfram peut seule expliquer d'une manière satisfaisante deux phénomènes très-fréquents dans les beaux cristaux de Zinnwald.

Tout le monde sait en esset que la sace a², qui existe toujours sur les cristaux de Zinnwald (voy. sig. 7, 8 et 9), tantôt seule, tantôt avec sa correspondante o², est rugueuse et arrondie, tandis que o² est plane et miroitante; la dissérence d'aspect entre ces deux saces est si nettement indiquée, qu'elle a frappé tous les observateurs, et qu'elle a sourni l'une des principales raisons qui, jusqu'au Mémoire de M. Rose, saisaient regarder le wolfram comme cristallisant en prisme oblique: si l'on attache quelque importance à l'aspect physique des minéraux (et cette importance ne saurait être mise en doute), il paraît essectivement impossible d'expliquer pourquoi deux saces symétriquement placées sur les deux angles correspondants d'un prisme droit, n'ossiriaient pas une apparence identique.

Aussi, M. le docteur Kerndt, qui, d'après M. Rose, sait dériver le wolfram d'un prisme rhomboïdal droit, se contente-t-il de remarquer le sait que je viens de signaler, sans en discuter la valeur.

On sait encore que la màcle la plus commune du wolfram, dont la fig. 10 offre une coupe perpendiculaire au plan de jonction, s'opère par l'accolement de deux cristaux, suivant un plan parallèle à la face h'; ces cristaux étant placés de manière que la face a' de chacun forme avec son opposée un angle rentrant, à l'intérieur du groupe, tandis que les faces o' en occupent l'extérieur.

Si le prisme était droit, et par conséquent si les faces  $a^2$  et  $o^2$  étaient symétriques et physiquement semblables, leur position dans la mâcle qui nous occupe ne serait qu'un cas particulier de toutes celles qu'elles pourraient prendre dans des groupements irréguliers et accidentels de deux cristaux, comme on le voit dans les minéraux appartenant aux premiers systèmes cristallins : quelques-uns de ces groupements devraient donc se rencontrer dans la nature; or, rien de semblable ne s'observe. La coupe transversale fig. 10, qu'on obtient facilement par le clivage, montre que la ligne de jonction des deux cristaux est toujours parallèle aux plans extérieurs  $h^1$  de chacun d'eux, et que leur assemblage possède par conséquent tous les caractères d'une véritable màcle.

Malheureusement, aucun des cristaux de cette forme, que j'ai pu examiner, n'était assez parfait pour permettre de s'assurer si les faces voisines e<sup>1</sup>, de chaque individu, se réunissent dans un même plan, comme cela doit être si le prisme est droit; ou bien si elles font entre elles l'angle très-saible de 177 degrés, résultant de la position qu'elles occupent relativement à la forme primitive que j'ai adoptée.

Le tableau suivant contient, en regard, les angles calculés d'après les dimensions de ma forme primitive, ceux que j'ai observés sur des cristaux de Chanteloube, d'Altenberg et de Zinnwald, et ceux qui ont été donnés par Kerndt, Lévy, Phillips et Naumann:

		The British of the Thermoon	woor.			
ANGLES CALCULES	corts 1. forms primitive.	ANGLES OBSERVÉS.	de Kerndt.	d'après les données de Lévy.	de Philips.	des données de Phillips.
d'après les dimensions de la loire.				0		101. 5. 0
m sur m	0 / "	1 0	101 45. 0	0 .0 .101	C .101	
sur		79. 0	140.52.30	140.30.0		1,10.32.30
1.50 Ex	129.30. 0.	162.30				
sur	160.44.14	161. o environ g.o.				
h' sur k'	157 35.45	158. o environ g.o.	127.52. 6	121.14.20		157.38. 0
sur	135.11.26					
N S S	62 28 60	118.50 g.0				
i a	91.31.43.					
p sur h.	91.58.52		•			•
p sur h	91.49.33.					
antéri	115.36 14	115.30 8.0				
m postérioure sur e'	113. 2.48	114. o environ g.o.	•	•	•	
sur	139.39.12	Alten	139.13.18			139.36. n
e'sure'	99.18.24	97.57 98° 98° 10′	98.26.36	99.32.30		99.13. 0
sur h	88.30					
- Br	130.20.48	Alten	•			
m sur di	143, 43, 33			-		

	ANGLES CALCULÉS d'après les dimensions de la forme primitive	angles calculés insions de, la forme primitive	ANGLES OBSERVĖS.	ANGLES de Kerndt.	ANGLES CALCULÉS d'après les données de Lévy.	angles de Phillips.	ARCLES CALCULÉS  par Naumann d'après des données de Phillips
s d	$\sup_{i} \frac{1}{d^{\frac{1}{2}}}$	127.48.10	, 0 , 0	" ' 0			•
d <sup>1</sup> -8	sur e'	142.26. 0	142.45 142.30 Alt.	•	•	•	
<b>4</b>	sur hi	139. 4.36	128.45 128. 5		•	•	
d <sup>1</sup> 8	sur d <sup>1</sup> adjacente	119.37.58			;	•	
s	$\operatorname{sur} b^{\frac{1}{2}}$	142.37.39	143. o environ g. o.	•	•	•	
8 4	sur ba	125.50.38			•	•	•
9:-9	sur e'	141.16.56	140.50 141.5 141.25			•	
129	sur h¹	127.12.28	127.25 127 45			•	
-1.9	sur b adjacente	117.53.48	118.10	118 40.36	•	•	
- **	$\operatorname{sur} \ d^{\frac{1}{2}} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	103.42.56	103.45	102.20.54	•	•	
2	sur o <sup>2</sup>	III.50. 5			•	•	•
<i>d</i>	sur o	153. 9 51	153.15 Altenberg.		` '	•	•
<b>5</b>	sur d.	145.17.43		•	,	•	•
0.0	sur e'	132.50.55				•	
	sur h'	118.49. 1					
<b>8</b>	sur a <sup>3</sup>	109.32.19	111. o environ g. o.	•		•	
		The state of the s					

I aolean aes inciaences.

[Suite.]

ANGLES CALCULÉS d'après les dimensions de la forme primitive.	icculés de la forme primitive.	ANGLES OBSERVÉS	ANGLES de Kerndt.	ANGLES CALCULÉS d'après les données de Lévy.	angler de Phillips.	ANGLER CALCULÉS par Naumann d'après des données de Phillips.
p sur a <sup>3</sup>	152.20, 1,	152.15 Alt. 151.40	151.58.20	152 53.31		152.40
$a^*$ sur $b^*$	143.59.49 125.29.52	143.40 g. 0	123.56.58		1250.20′	125.20
" sur h!	115.41. 7					• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
m sur e <sup>9</sup>	123. 9.30	123.35	•	•	•	•
sur e	123.11. 4		•	•		•
es sur spardessus es.	66.22. 8		•		•	•
e sur c <sup>1</sup>	163.31.52	163.20	•	•	•	•
e sur g'	146.48.56		3		•	•
p sur e <sub>3</sub>	117.31.55					

Tableau des incidences.

[Sunc.]

prisme droit; leur position respective est indiquée par le signe général  $(d^1b^{\frac{1}{2}}g^1)$  pour la première, et  $(b^1d^1g^1)$  pour la seconde. Dans ces expressions, deux des exposants étant égaux à l'unité, on peut, sans amener de confusion, avoir recours aux signes abrègés  $e_s$  et  $e_s$ . (1) Los saces e, et se seraient symétriques et auraient le même signe cristallographique, si la torme primitive était un

[Suite.]

ANGLES CALCULÉS d'après les dimensions de la forme primitive.	ANGLES OBSERVÉS.	ANGLES de Kerndt.	ARGLES CALCULÉS d'après les données de Lévy.	angles do Phillips.	ANGIES CALCULÉS par Naumann d'après des données de Phillips.
e, sur o <sup>1</sup>	147.30' Altenb.				
•		•		•	
m sur g	147.45 8.0.	(I)			
127. 6.22	129. o envir. g. o.		•	•	
e sur b <sup>2</sup> 160.45.24	160.35 154.20 g. o.				
e sur e' 146.11.21	146 35 Altenb.	•	•		•
Angle Angle	Angle plan de la base == Angle plan des faces latérales ==	$= 100^{\circ} 57' 53'' = 91.15 38$			·
•					

<sup>(1)</sup> Voyez la note page 171.

Des incidences contenues dans ce tableau, les unes ont été prises au goniomètre de réflexion sur les petits cristaux de Chanteloube; ce sont celles qui, dans la colonne des angles mesurés, ne sont suivies d'aucune indication. Pour la plupart, on a donné les limites extrêmes entre lesquelles les observations ont oscillé. En général, le calcul fournit des nombres compris entre ces limites.

D'autres observations, faites aussi au goniomètre de réflexion sur des cristaux d'Altenberg? représentés par les fig. 5 et 6, sont suivies du nom de cette localité.

Ensin, un assez grand nombre d'incidences, suivies, dans le tableau, des lettres g. o., n'a pu être mesuré qu'au goniomètre d'application sur de gros cristaux de Zinnwald, appartenant, la plupart, à la collection de l'École des Mines, et représentés par les fig. 7, 8 et 9.

Ces cristaux ayant la majeure partie de leurs faces unies, sur une assez grande étendue, leurs mesures peuvent, en général, être regardées comme assez exactes; il faut pourtant en excepter celles qui sont relatives à la face a<sup>2</sup>, à cause du peu de netteté de cette face.

Parmi les modifications que j'ai observées, se trouve, sur les angles latéraux aigus de la forme primitive, une face nouvelle e (voyez fig. 4), qui ne s'est présentée, jusqu'ici, que dans les cristaux de Chanteloube. Un cristal de Zinnwald m'a aussi offert un prisme vertical g³, qui n'a été figuré, que je sache, dans aucune des descriptions antérieures du wolfram.

En jetant un coup d'œil sur le tableau des incidences, on remarquera que, dans la colonne des angles observés, à la suite de ceux qui ont servi de base aux calculs, j'ai laissé les nombres trouvés sur différents cristaux, pour faire voir combien ces nombres sont variables.

Cette variation, que chaque observateur a pu voir se reproduire avec plus ou moins d'étendue dans presque toutes les substances soumises à son examen, paraît assez extraordinaire dans des cristaux aussi petits, et en apparence aussi nets que ceux de Chanteloube; mais dans les gros cristaux de quelques localités, et en particulier dans ceux de Zinnwald, elle semble toute naturelle.

Ces cristaux se composent, en effet, presque toujours de lames superposées régulièrement dans la direction de toutes leurs faces, ce qui leur donne une cassure éminemment lamellaire, quoiqu'ils ne possèdent que deux véritables clivages, dont un, très-facile, est transversal au plan des lames, et parallèle à la petite diagonale de la forme primitive. Or, si l'on coupe un pareil cristal, parallèlement au clivage facile, et si l'on doucit à l'émeri la surface plane ainsi mise à nu, on y aperçoit une foule de sillons déliés, qui sont les traces, sur ce plan, de toutes les lames dont se compose chaque face du cristal.

Comme il n'y a guère de moyen de s'assurer que la face polie suit rigoureusement le clivage, les angles tracés sur cette face par les projections des lames qui peuvent se rencontrer ne sont pas exactement égaux aux angles dièdres des faces qui leur correspondent. Cependant, sur plusieurs plaques extraites d'un beau et grand cristal, où les traces des faces  $a^2$ ,  $e^1$  et  $h^1$ , tant postérieure qu'antérieure, étaient nettement accusées, on a trouvé:

$$a^2 \operatorname{sur} h^1 = 116^{\circ} 00'$$
 au lieu de  $115^{\circ} 41'0''$ ;  
 $a^2 : \frac{e^1}{e^1} = 152.30$  au lieu de  $152.20.0$ ;  
 $\frac{e^1}{c^1} : h^1 = 88.0$  au lieu de  $88.1.8$ .

Toutes les lignes correspondantes aux trois premières faces offraient un parallélisme presque complet; elles étaient seulement interrompues sur les bords du cristal par des fragments irréguliers, orientés dans toutes sortes de directions, et faisant corps avec la masse générale dont ils ne se

distinguaient que par les inclinaisons variées qu'il fallait imprimer à la plaque pour faire miroiter successivement chacun d'eux.

Quant aux traces de la face  $h^1$  antérieure, au lieu d'être parallèles à celles de la face  $h^1$  postérieure, comme cela devrait être, indépendamment de la direction plus ou moins exacte du plan poli, ces deux systèmes de lignes faisaient entre eux un angle de plus de 3 degrés.

Dans un autre échantillon, où les sillons étaient moins nets, on voyait, outre les petites masses miroitantes de wolfram, des plaquettes de près de 1 millimètre d'épaisseur, et des grains de quartz assez gros, interposés entre les lames dont l'assemblage formait le cristal.

On conçoit qu'une structure interne aussi complexe produise sur l'enveloppe extérieure des cristaux, des irrégularités assez notables pour que leur influence se traduise d'une manière très-sensible sur l'exactitude des angles dièdres formés par leurs plans.

Cette observation, facile à faire dans le wolfram, à cause de la grande dimension de ses cristaux, s'applique probablement aussi au plus grand nombre des minéraux, même transparents: il suffit, en effet, de faire traverser par un faisceau de rayons parallèles polarisés, certains cristaux d'apparence homogène, pour voir qu'ils sont le résultat d'une pénétration très-irrégulière de masses cristallines; et l'on reste étonné que des enchevêtrements si nombreux et si compliqués puissent composer un ensemble extérieurement si régulier.

Les topazes, les arragonites et en première ligne beaucoup de cristaux de quartz, et la plupart des béryls présentent, au plus haut degré, des phénomènes de ce genre.

## MÉMOIRE

Sur la détermination des indices de réfraction des sept raies de Fraunhoser dans une série nombreuse de verres. — Description et emploi d'un appareil uouveau destiné à ces sortes d'expériences (1);

PAR M. L'ABBÉ DUTIROU.

#### INTRODUCTION.

Les indices de réfraction des corps intéressent, au plus haut degré, la théorie de la lumière et la construction des instruments d'optique. Ils fournissent de plus, à la chimie et à la minéralogie, des caractères spécifiques très-importants. Aussi un grand nombre de physiciens se sont-ils occupés des moyens de les déterminer dans les différentes substances. Pour ne citer que les principaux : Descartes, Newton, Euler, le duc de Chaulnes, Wollaston, Fraunhofer, Malus, Dulong, Rudberg; enfin MM. Brewster, Baden-Powel, Biot et Arago, se font surtout remarquer par les procédés de recherche qu'ils ont fait connaître, ou par les mesures qu'ils ont prises.

De tous ces procédés, celui qui s'est le premier présenté à l'esprit des physiciens est encore celui que l'on emploie le plus communément aujourd'hui. Il consiste, comme on sait, à mettre sous la forme d'un prisme le corps que l'on veut étudier, et à déterminer la déviation que ce prisme fait éprouver à la lumière. Ce procédé est le plus simple, le plus général et en même temps le plus exact.

Toutefois, quoiqu'il ait été, dès le commencement de ces recherches, complétement perfectionné dans sa théorie, et qu'il ait, à différentes époques, reçu des modifications importantes dans son application, il n'a pu fournir des ré-

<sup>(1)</sup> Une Note relative à une partie de ce travail a déjà été présentée à l'Académie des Sciences.

sultats entièrement exacts et surtout comparables que lorsque la constitution du spectre a été mieux connue.

Fraunhofer (1), par la découverte des raies qu'il proposa, comme points de repère invariables, en 1823, permit d'apporter dans ces observations une précision astronomique.

Cet habile physicien détermina lui-même, dans quelques substances, les indices des sept raies qui portent son nom.

Quelques années plus tard, Rudberg (2), et après lui M. Baden-Powell (3), ont mesuré les indices des mêmes raies, le premier dans quatre ou cinq cristaux naturels, le second dans une série nombreuse de liquides.

Ce sont là, à ma connaissance, les seules déterminations d'indices qui aient été faites d'après les raies du spectre. L'application de cette méthode aux verres de dissérentes fabriques employés, depuis longtemps en France, pour les besoins de l'optique, ainsi qu'aux verres à l'acide borique et à bases métalliques nouvelles, récemment introduits dans l'industrie, ne pouvait être sans intérêt.

C'est ce travail que j'ai entrepris, d'après les conseils de M. Dumas, et que son bienveillant concours m'a permis de conduire à bonne sin. On y verra en particulier l'emploi d'un appareil nouveau que j'ai fait construire d'après une idée de M. Babinet, et qui permet de déterminer, à l'aide d'une lumière artificielle, les indices de réfraction des corps, pour les dissérentes raies du spectre solaire.

A l'exemple de Rudberg et de M. Baden-Powell (4), j'ai suivi, dans cette recherche, le principe de la méthode du goniomètre de Charles, que je me suis efforcé de rendre en

<sup>(1)</sup> Mémoires de l'Académie de Munich, tome V.

<sup>(2)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 2e série, tome XLVIII.

<sup>(3)</sup> Annales de Poggendorff, tome LXIX.

<sup>(4)</sup> Fraunhoser n'a pas sait connaître le procédé qu'il a suivi pour la détermination des indices des raies. Dans le Mémoire communiqué à l'Académie de Munich, il n'est question que du procédé sondé sur l'emploi de la lumière artissielle.

tout point rigoureuse. Ni l'un ni l'autre de ces deux physiciens ne donnent sur leur manière d'opérer tous les détails désirables. Ils n'indiquent pas, en particulier, comment ils amènent l'arête du prisme à coïncider avec l'axe autour duquel tourne l'alidade, et l'axe optique de la lunette mobile à passer par cet axe. L'instrument dont je faisais usage me permettait de remplir très-exactement ces deux conditions.

Je le décrirai avec quelques détails, ainsi que la manière dont j'ai opéré.

# § I. — Description de la méthode et de l'instrument dont j'ai fait usage.

Description de l'instrument. — L'instrument dont je me suis servi pour la mesure des angles, est un cercle répétiteur de 10 pouces, divisé de dix en dix minutes et donnant les quinze secondes à l'aide des verniers de l'alidade; ces verniers étant au nombre de quatre, les erreurs de graduation se trouvent, en partie, corrigées. Cet instrument a été approprié à ces sortes d'expériences par M. Brunner avec l'habileté qu'on lui connaît.

La lunette supérieure AA', fig. 1, Pl. IV, est placée sur l'un des bras d'un levier BB', dont le milieu repose au centre du limbe, et dont l'autre bras porte un contre-poids, égal au poids de la lunette. Elle repose directement sur un support à fourchette CC' qui, à l'aide de deux mouvements de bascule, l'un dans un plan perpendiculaire au limbe, l'autre dans un plan parallèle, permet de placer convenablement l'axe optique. Le premier de ces mouvements est opéré au moyen de la vis buttante D et d'un certain jeu laissé, au point d'attache de l'extrémité du support CC', sur la pièce EE', à forme d'équerre; le second, à l'aide de la vis buttante F et du bouton à vis J qui presse assez faiblement l'arête arrondie que porte un des côtés de cette pièce, contre une rainure longitudinale et triangulaire pratiquée

dans la partie coudée du levier BB'. Le tout est combiné de manière que la lunette tourne avec l'alidade, et que le centre de l'objectif décrive une circonférence autour de l'axe de l'instrument. Les collets GG', par lesquels elle appuie contre le bras de la fourchette du support, permettent d'ailleurs de la placer dans une position invariable.

Le support du prisme se compose de deux plaques circulaires, de 6 ou 7 centimètres de diamètre, réunies par leur centre, à la distance de 1 centimètre, par une tige qui permet à la plaque supérieure d'osciller autour de son centre, au-dessus de la plaque inférieure, sur laquelle elle repose, en même temps, à l'aide de trois vis calantes. La plaque inférieure entre librement, par ses bords, dans la rainure d'un anneau ouvert, qui peut aussi se fermer à l'aide d'un bouton à vis Q, de manière à faire corps avec les plaques, et qu'une tige T, munie d'une pince, sert à fixer sur le limbe. Les deux plaques et l'anneau peuvent tourner ensemble ou séparément autour de l'axe commun du limbe et de l'alidade.

La tige qui réunit les deux plaques fait continuation de l'axe de l'instrument, et son extrémité libre se termine en pointe, au centre d'une ouverture circulaire dont la plaque supérieure se trouve percée à son milieu.

## Description des expériences.

Disposition générale. — Afin de pouvoir observer les raies du spectre et mesurer exactement leur déviation, en même temps que l'angle du prisme, j'opérais dans une chambre obscure d'une grande largeur, d'où je pouvais apercevoir des points de mire très-éloignés. J'avais trouvé ces deux avantages réunis dans une vaste salle du petit séminaire de Paris, que j'étais parvenu à rendre suffisamment obscure. Une planche, placée dans la largeur d'une croisée, servait de volet, et portait dans une ouverture

circulaire, pratiquée à son milieu, un diaphragme à fente variable. Derrière le volet, était disposé un héliostat à la hauteur convenable. Cette hauteur, ainsi que celle du volet, avaient été déterminées d'après celle du cercle répétiteur, qu'on avait d'abord choisie la plus commode pour les observations. Ce dernier instrument était placé à une distance de 12 mètres de l'héliostat sur un support trèssolide.

Opérant, dans ces circonstances, sur des prismes de 60 degrés, on est dans les conditions favorables à l'apparition des raies. Il faut, en effet, pour cela, que le spectre soit très-dilaté dans le sens de la réfraction, et les divers rayons bien séparés; or la dispersion des couleurs augmente avec l'angle du prisme et la distance à l'ouverture (1). D'un autre côté, les faces du prisme étant verticales, aussi bien que la fente étroite, les images élémentaires empiéteront très-peu les unes sur les autres dans le sens de la réfraction.

# Mesure de l'angle de déviation.

Le limbe étant disposé horizontalement, supposons que l'axe optique de la lunette AA' soit parallèle au plan du limbe et qu'il passe par l'axe autour duquel tourne l'alidade; que le prisme soit disposé sur le support, les faces de

<sup>(1)</sup> Pour comprendre l'influence de la distance, considérons un rayon incident, dans la position du minimum, et un rayon très-voisin. D'après les propriétés du minimum, ces deux rayons auront à peu près la même déviation et partant la même inclinaison entre eux après leur sortie du prisme qu'au point d'incidence. Donc, pour un œil placé derrière le prisme, ils sembleront aller se croiser du côté de l'ouverture, à une distance du prisme égale à celle de l'ouverture. Ce sera le foyer virtuel du point qui les a envoyés. On comprend aussi que plus cette distance sera grande, plus les foyers virtuels des rayons de différentes couleurs seront distants entre eux, et plus par conséquent le spectre virtuel sera dilaté. La lentille, placée derrière le prisme, convertit le spectre virtuel en un spectre réel dont la grandeur varie également avec la distance du prisme à la fente.

l'angle réfringent verticales, et l'arête suivant cet axe (1); qu'ensin le pinceau lumineux soit envoyé horizontalement par l'héliostat sur le prisme. Je dirai bientòt comment on remplit toutes ces conditions.

Cela posé, pour mesurer l'angle de déviation (je suppose d'abord qu'il s'agisse de la déviation minimum), on commence par mettre, pour plus de commodité, le zéro de l'un des verniers de l'alidade au zéro des divisions du limbe; on ouvre ensuite la pince qui sert à fixer le limbe, et l'on place convenablement le prisme et la lunette pour que la raie dont on cherche la déviation tombe à la croisée des fils (2). On tourne ensuite successivement le prisme et la lunette jusqu'à ce que la raie, dont la déviation diminue pendant le mouvement du prisme, s'arrête, tandis que ce mouvement continue. On fixe alors le limbe, et tandis que d'une main on tourne la vis de rappel du limbe, de l'autre, on fait exécuter au prisme de légères oscillations des deux côtés de la position du minimum que l'on parvient ainsi à déterminer avec exactitude. La lunette inférieure au' est, en ce moment, dirigée sur un point éloigné pour accuser les moindres mouvements du limbe.

<sup>(1)</sup> Il suffirait de placer les faces de l'angle réfringent à égale distance de l'axe, mais on ne voit pas comment on pourrait satisfaire à cette condition.

<sup>(2)</sup> La longueur de la lunette devra varier pour les dissérentes raies, à cause de l'inégale résrangibilité de la couleur qu'elles représentent. Cette longueur sera bien déterminée lorsqu'il n'y aura plus de parallaxe latérale entre la raie et le sil vertical. La fente du volet devra varier aussi; elle devra être plus étroite pour les raies des couleurs brillantes que pour celles des couleurs sombres. On remarque de même que les raies sont moins apparentes lorsqu'elles se trouvent sur la direction de l'axe principal que lorsqu'elles sont sur un axe secondaire. Cela tient sans doute encore à ce que, dans le premier cas, elles sont trop éclairées. On peut d'ailleurs se rendre compte autrement de la disparition des raies des couleurs brillantes pour une largeur d'ouverture du volet qui permet de voir les raies des couleurs sombres; l'angle sous-tendu par les premières étant en général plus petit que celui sous-tendant les autres, elles peuvent être répétées plusieurs sois, et par conséquent paraître d'une manière consus [dans un espace occupé tout entier par chacune de celles-ci.

On pourrait trouver la déviation minimum de la raie en ouvrant l'alidade et en dirigeant la lunette sur la fente. L'angle décrit par la lunette donnerait cette déviation; mais il vaut mieux prendre la déviation double, ce qui réduit de moitié les erreurs inévitables de l'observation.

Pour cela, après avoir rendu la plaque inférieure du support indépendante de l'anneau, on tourne le prisme et la lunette de manière à recevoir la même raie à la croisée des fils, dans la position du minimum, les rayons incidents tombantsur l'autre face; la vis de rappel de l'alidade sert à établir une coïncidence exacte. Puisque, dans le cas du minimum, l'angle d'émergence égale celui d'incidence, la déviation sera encore la même dans la deuxième position du prisme. On aura donc la déviation minimum double par l'angle compris entre la première et la dernière position de la lunette, comme on le voit clairement à l'inspection de la fig. 2. Les rayons incidents peuvent en effet, dans les deux cas, être supposés parallèles. Dans la première position, c'est une moitié de l'objectif qui les reçoit; dans la seconde position, c'est l'autre moitié.

J'ai quelquesois opéré disséremment, à l'exemple de Rudberg. Une seule raie, la raie H par exemple, est mise au minimum : le prisme étant sixé dans cette position, on prend les dissérences des déviations des autres raies; on amène ensuite le prisme et l'alidade dans la position du minimum de la même raie H, de l'autre côté, où on le sixe de nouveau : on connaît ainsi la double déviation minimum de cette raie. Ensin, on prend les dissérences des déviations doubles des autres, et l'on peut dès lors obtenir les déviations doubles elles-mêmes.

Ou pourrait se dispenser de prendre directement ces dernières différences, puisqu'on a celles des déviations simples; mais les erreurs d'observation se trouvent ainsi un peu corrigées. Nous dirons bientôt comment ces données conduisent à la détermination des indices de ces raies. Lorsque le spectre est très-dilaté, la lumière violette est très-faible et la raie H très-large. Il vaut mieux alors mettre au minimum une autre raie, la raie F par exemple, qui est toujours nettement terminée. Les dissérences des déviations des autres seront calculées pour cette position du prisme; seulement, celles des déviations des raies H et G seront négatives.

Cette méthode est tout aussi exacte et beaucoup plus rapide que la méthode ordinaire; cependant je ne l'ai employée que rarement, parce qu'elle présentait deux causes d'erreur que je ne pouvais pas éviter. La première venait de ce que l'héliostat ne donnant pas un faisceau parfaitement fixe, les rayons incidents, aux dissérentes époques d'une même série de mesures, ne pouvaient pas être considérés comme parallèles; la seconde, particulière au cercle répétiteur dont je me servais, venait de ce que le prisme ne pouvait pas être sixé très-exactement dans la position du minimum. Le mouvement que je lui imprimais, à l'aide de la vis de rappel de la pince destinée à l'arrêter, était si peu sensible, que j'avais de la peine à ressaisir la position du minimum d'où je l'avais tiré en serrant la vis de pression.

## Autre méthode.

On peut même se dispenser de mettre le prisme au minimum pour aucune raie; les observations n'en sont que plus sûres. Il suffit, pour cela, de déterminer l'angle d'incidence, ce qui est très-facile avec cette disposition de l'appareil.

Soient, fig. 5, BAC la section principale du prisme que traverse le rayon, et dont nous n'avons à considérer que la partie la plus voisine de l'arête, à cause de la direction de la lunette;

SI le rayon incident envoyé par la fente du volet, et IS son prolongement;

RI le rayon émergent;

NI et N'I deux normales aux surfaces, et, par conséquent, SIN et S'IR le premier angle d'incidence i, et le second angle de réfraction i';

FI la direction de l'image de la fente, réfléchie sur la surface CIC' du prisme que je suppose fixe, et dans une position voisine du minimum;

Enfin D la déviation RAS', et A l'angle réfringent.

On vise d'abord directement la fente, puis la raie dont on cherche l'indice et dont la direction sera supposée RI; en troisième lieu on reçoit, suivant FI, l'image de la fente.

Appelons a, b, c les angles compris entre le zéro du limbe et celui d'un des verniers de l'alidade dans ces trois positions de la lunette, et que je suppose croître de RI vers RS'F.

On a directement

$$a-b=D$$
 et  $c-a=\varpi-2$   $i=q$ ,

en appelant q l'angle FIS'.

Ainsi l'angle d'incidence i se trouve déterminé.

Manière de remplir les conditions supposées.

- 1º. J'ai supposé que le faisceau lumineux tombait horizontalement sur les faces du prisme. Pour remplir cette condition, on commence par placer le limbe horizontalement, et la lunette à une hauteur convenable par rapport au prisme; on pointe ensuite la lunette vers le milieu de la fente et du miroir de l'héliostat; puis, sur le mur opposé, où l'on trace une ligne horizontale dans le plan que décrit l'axe optique. Pour obtenir un faisceau horizontal, il suffira d'amener chaque fois, sur cette ligne, le centre de l'image blanche du soleil.
  - 2º. J'ai supposé que l'arête du prisme coïncidait avec

l'axe autour duquel tourne l'alidade, et que les faces de l'angle réfringent étaient verticales.

Pour faire voir comment on remplit cette double condition, supposons encore, pour un instant, que l'axe autour duquel tourne le support coïncide avec l'axe commun du limbe et de l'alidade. Je dirai bientôt comment je me suis assuré que cette condition, qui est du ressort de la construction, était satisfaite dans mon appareil.

# Disposition du prisme.

On commence par placer l'arête du prisme à peu près suivant l'axe de l'instrument, en se guidant sur la pointe de la tige que nous avons dit être établie dans sa direction; puis on presse légèrement le prisme sur le support, à l'aide d'une vis de pression disposée à cet effet; on met de même les faces de l'angle réfringent à peu près verticales, en tournant les vis calantes du support, jusqu'à ce que l'image d'un même point éloigné, réfléchie successivement sur chacune des faces du prisme, tombe à la croisée des fils (1).

Comme il a fallu, en général, tourner beaucoup les vis

<sup>(1)</sup> Ce moyen de mettre les saces du prisme verticales est le plus sensible, et en même temps le plus sacile à pratiquer. En esset, si l'on a d'abord eu soin de placer le prisme dans une position telle, que la bissextrice de l'angle résringent passat sensiblement par l'une des trois vis, et tourné convenablement les deux autres de manière à mettre une des deux saces verticales, il est facile de rendre aussi la seconde face verticale, sans déranger la première; il sussit pour cela de saire parcourir à l'image résléchie sur cette sace, moitié de la distance qui la sépare de la croisée des sils, en tournant la vis par laquelle passe la bissextrice; et l'autre moitié, en tournant l'une des deux autres vis. J'employais, dans les commencements, la méthode ordinaire, qui consiste à établir la coïncidence entre le sil vertical de la lunette et l'image d'un objet éloigné vertical et délié; mais, outre que ce procédé m'a paru moins sensible que le précédent, il oss cet inconvénient, que l'une des saces étant rendue verticale, il est dissicile de rendre aussi l'autre verticale sans déranger la première.

pour mettre les deux faces verticales, l'arête du prisme a été notablement dérangée. Il s'agit maintenant de la placer exactement suivant l'axe du support. Pour cela, ayant vissé sur le tuyau de la lunette un objectif à court foyer qui permette de voir le prisme, on fixe l'alidade, on met en coïncidence le fil vertical et l'arête du prisme en tournant la vis buttante F, et l'on fait tourner ensuite de 180 degrés le prisme avec son support Si, pendant cc mouvement, la coïncidence persiste entre le fil vertical fixe et l'arête, c'est une preuve que l'arête passe par l'axe du support; dans le cas contraire, elle passe en dehors. Un léger tour de main suffit alors pour la placer convenablement. Le prisme étant ramené dans la première position, on le déplace sur son support jusqu'à ce que l'arête ait parcouru la moitié de la distance qui la séparait du fil vertical dans la deuxième position.

Enfin le déplacement que l'on a dû faire subir au prisme a dérangé les faces de leur position verticale qu'il faut rétablir. Toutefois, comme, avant ce déplacement, la verticalité était très-rapprochée, on ne sera pas obligé de tourner beaucoup les vis calantes maintenant, pour la rendre parfaite; et l'arête ne s'en trouvera pas sensiblement déplacée.

La disposition de l'arête et celle des faces du prisme sont, comme on le voit, deux opérations qui se contrarient mutuellement; mais comme la première altère la seconde beaucoup plus qu'elle n'en est altérée, c'est par celle-ci qu'on termine.

# Disposition de la lunette.

3°. Nous avons supposé l'axe optique parallèle au plan du limbe et passant par l'axe autour duquel tourne l'alidade.

La première condition est facilement remplie par la

méthode du retournement, et à l'aide d'une des vis buttantes du support de la lunette. Seulement, il faut avoir soin de marquer la position, pour laquelle le parallélisme est obtenu, afin de la remettre dans cette position lorsqu'on aura été obligé de l'enlever pour visser le deuxième objectif. Au reste, si cette condition ne pouvait pas être satisfaite, il faudrait faire la correction connue que le calcul indique.

Le changement d'objectif rend la deuxième condition un peu plus dissicile à remplir. L'arête du prisme coïncidant avec l'axe du support, et, par hypothèse aussi, avec celui de l'instrument; d'un autre côté, la seconde lunette rendant cette arête visible, il semble qu'il n'y a aucune difficulté à faire passer par cet axe celui de la lunctte destinée aux mesures. Mais, comme les centres des deux objectifs ne coïncident pas en général, les axes optiques des deux lunettes n'auront pas la même direction. Pour lever cette difficulté, après avoir placé le prisme comme nous l'avons dit, et fait passer par l'arête l'axe de la lunette qui a servi pour cela, on la tourne sur elle-même de 180 degrés. Si l'axe optique ne coïncidait pas avec l'axe de figure, s'il était à gauche, par exemple, dans la deuxième position de la lunette, il se trouvera à droite de la même quantité. A l'aide de la vis buttante F du support, on lui sera parcourir la moitié de la distance qui sépare les points où il aboutit dans ces deux positions. On amènera ainsi l'axe de figure ou plutôt un certain plan qui contient cet axe, à passer par l'arête ou par l'axe de l'instrument. Il faut seulement avoir soin, si l'on est obligé d'enlever la lunette, de la remettre dans cette dernière position, l'axe optique et l'axe de figure pouvant bien ne pas se trouver dans le même plan, pour une position différente.

On visse alors le deuxième objectif, et le nouvel axe optique est aussi amené dans ce plan. Pour cela, le fil vertical de cette lunette est d'abord mis en coïncidence avec l'image de l'arête d'un mur éloigné, on la tourne sur place de 180 degrés, et on dévisse convenablement l'objectif pour que l'axe parcoure la moitié de la distance qui sépare les deux points où il aboutit dans les deux cas; on marque un même trait sur le tuyau de la lunette et sur l'objectif, qu'il sera dès lors facile de visser toujours également.

Ainsi l'axe optique de cette dernière lunette, le seul d'ailleurs qu'il nous importe de considérer dans les mesures des angles, passera par l'axe autour duquel tourne le support. On a, du reste, un moyen de contrôle; il n'y a qu'à observer si l'image d'un même objet demeure à la croisée des fils, après que l'on a tourné la lunette de 180 degrés autour du centre du limbe. Toutefois, cette dernière condition pourrait être remplie sans que l'axe optique passât par l'axe de l'instrument (1).

Il reste maintenant à vérifier si l'axe autour duquel tourne le support coïncide avec l'axe de l'instrument. Or je me suis assuré que cette condition était très-exactement remplie dans mon appareil, en observant:

- 1°. Que l'angle de déviation d'un rayon déterminé, pour une position fixe du prisme, demeurait constant, pendant que je tournais le limbe;
- 2°. Que l'arête du prisme, dirigée suivant l'axe du support, demeurait en coïncidence avec le fil vertical d'une

La vérification de l'instrument, sous le point de vue de la construction, doit évidemment se faire avant toute mesure.

<sup>(1)</sup> Quant à l'ordre général des opérations, après s'être assuré, une fois pour toutes, que le limbe est à la hauteur convenable, on le rend exactement horizontal; on visse ensuite l'objectif de la lunette destinée aux mesures, de manière que, par le retournement sur place, l'axe optique ne sorte pas du plan vertical où il se trouvait d'abord. On l'aura ainsi amené dans le plan où l'on devra plus tard amener celui de la lunette destinée au placement de l'arête du prisme. On dispose cet axe parallèlement au limbe (le parallélisme de l'axe et du limbe, ainsi que l'horizontalité de ce dernier, ont d'aille urs dù être obtenus par à peu près pour vérifier la hauteur du limbe), on place convenablement le prisme, et l'on fait passer par l'arête l'axe de la même lunette. Enfin, on fait arriver horizontalement le pinceau lumineux.

lunette fixe, tandis que le limbe tournait sur lui-même en emportant le support.

# Mesure de l'angle réfringent.

Pour mesurer l'angle réfringent, les conditions qui regardent le prisme étant encore remplies, on tourne la lunctte et le prisme de manière à recevoir à la croisée des fils l'image d'un point très-éloigné et bien défini, réfléchie sur l'une des faces. On arrête fortement le limbe et le prisme dans cette position; on ouvre la pince de l'alidade, et l'on vient recevoir l'image du même point, réfléchie sur l'autre face. L'angle parcouru par la lunette, fig. 3, égale le double de l'angle du prisme. Deux rayons incidents, SI, SI, très-voisins de l'arête, peuvent, en effet, être regardés comme parallèles à cause de la grande distance de l'objet par rapport à celle qui sépare les deux points d'incidence.

Cet angle peut encore se déterminer de la manière suivante: Soient, fig. 4, BIC une position du prisme que je suppose faire corps avec l'alidade, et conséquemment avec la lunette, B'IC' une seconde position, SI le rayon incident, IF le rayon réfléchi sur la face CI dans la première position, et IF' le rayon réfléchi sur la face B'I dans la seconde position du prisme. On a évidenment

$$BIB' = FIF'$$
,

puisque la lunette tourne avec le prisme. D'un autre côté,

$$BIB' = A + CIB' = A + \frac{1}{2}FIF'$$
.

Donc

$$A = \frac{1}{2} FIF'$$
.

Il n'est pas rigoureusement nécessaire ici que l'axe de la lunette passe par celui de l'instrument. Quand bien même il passera à côté d'une quantité notable, l'angle de ses deux positions sera indiqué à peu près exactement par le limbe, et la parallaxe résultant de l'excentricité sera, à cause de la grande distance de l'objet, incomparablement plus petite que les erreurs inévitables d'observation (1).

Connaissant l'angle de déviation d'une raie et l'angle du prisme A, il est facile d'obtenir l'indice n.

1°. Dans le cas où l'on connaît la déviation minimum D, on a pour le calculer la formule connue

$$n = \frac{\sin\frac{1}{2}(\mathbf{D} + \mathbf{A})}{\sin\frac{1}{2}\mathbf{A}}.$$

2°. Lorsqu'une raie seule est mise au minimum, la même formule sert encore pour cette raie; mais pour trouver l'indice des autres, les calculs sont un peu plus longs. On emploie alors une formule que nous allons établir.

Soient encore i le premier angle d'incidence, r le premier angle de réfraction, r' le second angle d'incidence et i' le second angle de réfraction, pour un rayon traversant la section principale considérée.

On sait qu'on a les relations :

$$\sin i = n \sin r,$$

$$(2) r+r'=A ou r'=A-r,$$

(3) 
$$D = i + i' - A$$
 ou  $i' = D + A - i$ ;

et la suivante

$$\sin i = n \sin r',$$

qui devient, d'après les équations (2) et (3),

(4) 
$$\sin (D + A - i) = n \sin (A - r).$$

Si le prisme est au minimum de déviation pour une raie, on aura, de plus, pour celle-ci, les relations:

$$(5) i = \frac{1}{2}(\mathbf{D} + \mathbf{A})$$

<sup>(1)</sup> L'arête du prisme pourrait, pour la même raison, passer un peu en dehors du centre de l'instrument sans qu'il en résultât une erreur sensible dans la mesure de l'angle réfringent.

et

$$(6) r = \frac{\mathbf{A}}{2}.$$

Pour une raie dont la déviation, dans la même situation du prisme, est D —  $\partial$  (\*), et dont l'indice de réfraction est n', on aura, en appelant  $r_1$  son premier angle de réfraction,

(7) 
$$\sin \frac{1}{2} (\mathbf{D} + \mathbf{A}) = n' \sin r_1$$

et

(8) 
$$\sin\left[\frac{1}{2}(\mathbf{D}+\mathbf{A})-\delta\right]=n'\sin\left(\mathbf{A}-r_1\right).$$

Maintenant, si l'on pose

$$(9) r_1 = \frac{A}{2} + \zeta,$$

on aura

$$A - r_1 = \frac{A}{2} - \zeta$$
 d'après l'équation (9).

On a aussi

(10) 
$$\frac{1}{2}(D+A)-\delta=\frac{1}{2}(D+A-\delta)-\frac{1}{2}\delta.$$

De sorte que la formule (8) devient

(11) 
$$\sin \frac{1}{2} \left( \mathbf{D} + \mathbf{A} - \delta \right) \cos \frac{1}{2} \delta - \sin \frac{1}{2} \delta \cos \frac{1}{2} \left( \mathbf{D} + \mathbf{A} - \delta \right)$$
$$= n' \sin \frac{\mathbf{A}}{2} \cos \zeta - n' \sin \zeta \cos \frac{\mathbf{A}}{2}.$$

La formule (7) devient également, en retranchant et ajoutant  $\frac{1}{2} \delta$ ,

(12) 
$$\sin \frac{1}{2} (\mathbf{D} + \mathbf{A} - \delta) \cos \frac{1}{2} \delta + \sin \frac{1}{2} \delta \cos \frac{1}{2} (\mathbf{D} + \mathbf{A} - \delta)$$

$$= n' \sin \frac{1}{2} \mathbf{A} \cos \zeta + n' \sin \zeta \cos \frac{\mathbf{A}}{2}.$$

Les formules (11) et (12) donnent ensuite les deux suivantes :

(13) 
$$\sin \frac{1}{2} (D + A - \delta) \cos \frac{1}{2} \delta = n' \sin \frac{1}{2} A \cos \zeta,$$

(14) 
$$\cos \frac{1}{2} (D + A - \delta) \sin \frac{1}{2} \delta = n' \cos \frac{1}{2} A \sin \zeta.$$

<sup>(\*)</sup> On supposera que l'on a mis le prisme dans la position du minimum correspondante à H par exemple. Alors & sera positif.

Enfin les équations (13) et (14) combinées donnent

(15) 
$$tang \zeta = tang \frac{1}{2} \delta tang \frac{1}{2} A \cot \frac{1}{2} (D + A - \delta).$$

 $\zeta$  étant calculé par logarithmes à l'aide de l'équation (15), on obtient la valeur de n' par la formule

$$n' = \frac{\sin\frac{1}{2}(D + A)}{\sin\left(\frac{1}{2}A + \zeta\right)}.$$

 $3^{\circ}$  Dans le cas où l'on n'a mis le prisme au minimum pour aucune raie, i a été déterminé directement. On a dès lors i' d'après la relation connue

$$i+i'=D+A$$
.

Voyons maintenant comment la connaissance de i et de i' conduit à celle de l'indice n.

Soit BAC, fig. 6, la même section principale; considérons le rayon dans une partie de cette section un peu éloignée de l'arête du prisme, afin de mieux saisir sa marche. Si l'on conserve les notations précédentes, et qu'on appelle de plus, r le premier angle de réfraction, r' le second angle d'incidence, O le point de rencontre des deux normales, on a toujours

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin i'}{\sin r'} = n.$$

D'ailleurs, la considération du triangle BCO donne, d'après des principes connus,

CO: BO:: 
$$\sin r'$$
:  $\sin r$ ::  $\sin i'$ :  $\sin i$ 

et

$$\sin r = \frac{BO \sin A}{\sqrt{\overline{CO}^2 + \overline{BO}^2 + 2BO \cdot CO \cos A}}$$

$$= \frac{\sin i \sin A}{\sqrt{\sin^2 i + \sin^2 i' + 2 \sin i \sin i' \cos A}}$$

Donc

$$n = \frac{\sqrt{\sin^2 i + \sin^2 i' + 2 \sin i \sin i' \cos A}}{\sin A}.$$

Détermination de la température et de la densité.

L'indice de réfraction variant avec la température et la densité, il était nécessaire de déterminer ces deux éléments.

Le thermomètre destiné à observer la température était suspendu tout près, et en avant du prisme, sur le trajet des rayons incidents; ou bien à côté, à la distance de 1 mètre. Je me suis assuré que ces deux positions étaient à peu près indifférentes. Les rayons se trouvent, en esset, très-assaiblis à cette distance. Mais il y a une cause notable d'erreur dans ces observations, en ce que l'on est obligé de toucher le prisme de temps en temps, et que la chaleur de la main lui communique une température dissérente de celle de l'air ambiant. D'ailleurs, ne toucherait-on jamais le prisme, on ne pourrait pas être assuré qu'il possède cette température, lorsque surtout elle éprouve des variations rapides. C'est là une cause d'erreur qu'il est impossible d'éviter dans ces recherches.

J'ai déterminé très-exactement les densités par la méthode du flacon et à l'aide d'une balance accusant le milligramme. Les morceaux des différents échantillons préalablement préparés avaient été laissés, pendant plusieurs heures, dans l'enceinte où les pesées devaient être faites, afin qu'ils eussent le temps d'en prendre la température.

J'ai quelquesois, comme exercice d'expérience, déterminé l'angle de déviation minimum des raies, à l'aide d'un procédé qui ossre l'avantage de pouvoir être employé dans un local et par un temps quelconque. Je le serai connaître avec détails.

§ III. — Description et usage d'un appareil nouveau, qui permet de déterminer les indices de réfraction des raies du spectre, sans l'emploi de la lunière solaire.

Jusqu'à présent, pour prendre ces mesures, on commençait par mettre le corps sous la forme d'un prisme, et l'on plaçait ensuite ce prisme convenablement pour que la lumière blanche solaire qui tombait sur l'une des faces, sortit par l'autre en un spectre très-dilaté et à couleurs bien séparées. Il fallait ainsi rendre d'abord les raies visibles, pour mesurer ensuite leur déviation : la réunion de ces deux conditions rendait les expériences souvent impossibles et les appareils toujours plus ou moins compliqués (1).

Pour comprendre la nouvelle manière d'opérer, supposons que l'on ait un moyen de faire tomber sur le corps soumis à l'expérience, une lumière parfaitement déterminée, possédant le même degré de réfrangibilité qu'une raie du spectre solaire par exemple. Il sera facile ensuite de déterminer l'action que le corps exerce sur cette lumière, et, par conséquent, l'indice de réfraction de la raie correspondante. Or l'appareil nouveau sert à donner cette lumière déterminée.

<sup>(1)</sup> Le goniomètre de Charles, persectionné par M. Babinet, dispenserait d'un vaste local. Je me suis assuré, en esset, que les raies seraient parfaitement visibles avec ce goniomètre si la lunette grossissait neus à dix sois, que la lentille du collimateur eût 4 centimètres de diamètre, et qu'ensin la sente sût éclairée par la lumière solaire, au moyen d'un héliostat. Il saudrait seulement disposer une lentille cylindrique en avant de la sente, asin d'amener sacilement le saisceau lumineux sur le prisme, toujours dans la même direction. Ce procédé aurait, en outre, sur celui de Rudberg, tous les avantages provenant du parsait parallélisme des rayons incidents. Ce serait sans contredit de tous les procédés connus le plus commode et le plus exact. Je n'aurais pas négligé son emploi dans mes expériences, si j'en avais plus tôt reconnu la possibilité. Il est à remarquer que les raies sont, dans ce cas, incomparablement plus nettes que lorsque le prisme est à 12 mètres de distance de la sente.

# Principe sur lequel cet appareil est fondé.

Cet appareil est fondé sur le principe suivant: Concevons que la lumière blanche solaire tombe, suivant une certaine direction, sur un prisme fixe; que l'on reçoive le spectre qui en résulte, sur un écran fixe aussi, et placé à quelque distance; qu'enfin l'on pratique, sur cet écran, des ouvertures aux points où tombent les parties du spectre correspondantes à quelques-unes des raies. Il est évident que si l'on fait tomber ensuite une lumière quelconque sur ce prisme, suivant la même direction, les rayons émergents qui passeront par l'une de ces ouvertures auront le même degré de réfrangibilité que la raic solaire correspondante.

Ce principe appartient à M. Babinet, qui a eu la bonté de me le communiquer et de m'engager à le faire réaliser dans un instrument. Il l'avait, d'ailleurs, appliqué luimême autrefois pour la détermination des indices de réfraction de quelques substances. C'est donc à M. Babinet qu'appartient le mérite de l'invention du nouvel appareil; je n'ai que celui de l'avoir fait construire, et d'avoir avisé aux conditions de détail que j'ai cru les plus propres à obtenir le but proposé.

# Description de cet instrument.

Il se compose essentiellement:

- 1°. D'un collimateur ou tube AA', fig. 7, dont l'extrémité A est fermée par un obturateur, muni d'une fente de diamètre variable; et l'extrémité A' par une lentille sphérique convergente L, dont le foyer principal est à la fente;
- 2°. D'un prisme de flint de 60 degrés (1), placé à quelque distance de la lentille L, les arêtes perpendiculaires à l'axe

<sup>(1)</sup> Il est représenté ponctué.

principal, et dans la position du minimum de déviation, pour des rayons qu'il recevrait suivant la direction de cet axe;

3°. D'un écran CC' muni d'une fente de diamètre variable, et mobile lui-même, perpendiculairement à la direction des rayons émergents.

Cet écran est appliqué contre l'écrou d'une vis qui sert à le mouvoir, et qui glisse entre les bords d'une fenêtre EE', pratiquée à un écran fixe PP'. Il s'adapte à l'aide de deux goupilles et de deux boutons à vis qui permettent de l'en-lever et de le replacer toujours dans la même position. La vis qui sert à la mouvoir porte un tambour divisé en 100 parties égales, et un point de repère est convenablement disposé sur l'écran fixe PP'.

Celui-ci est placé de champ à l'une des extrémités d'une plaque de forme angulaire, sur laquelle sont fixés aussi le prisme et le collimateur AA'. Il est d'ailleurs percé d'une seconde ouverture destinée à laisser passer toute la longueur du spectre. Un second tube BB' est aussi fixé sur cette plaque, dans la direction des rayons émergents. Il est destiné à abriter les rayons, de même qu'un couvercle Q, mobile et percé de deux ouvertures latérales.

L'obturateur du tube AA' porte, extérieurement, une lentille cylindrique K, dont la fente de cet obturateur est le lieu des foyers conjugués pour un point lumineux trèsvoisin.

Cette lentille est montée sur une pièce NN', qui s'adapte contre l'obturateur à l'aide d'un bouton à vis O. On peut ainsi l'enlever pour l'essuyer, et la replacer toujours dans la même position.

Chacune des deux fentes est formée par les bords de deux plaques, disposées en parallélogramme articulé, et mises en mouvement par deux vis V, V'. Cette disposition permet de faire varier leur diamètre, sans que leur milieu change de position.

Ensin, la plaque sur laquelle sont sixés le prisme et les deux tubes, est placée elle-même à demeure sur un pied à trois vis calantes, qui permettent de donner à l'appareil les positions auxquelles il doit se prêter.

Cet instrument a été construit avec beaucoup d'intelligence par M. Jules Dubosc, gendre de M. Soleil.

#### Graduation.

Supposons la lentille cylindrique K fortement éclairée par la lumière solaire, de manière que l'axe du faisceau de rayons qui la traversent passe par la fente linéaire du collimateur. Les rayons sortiront de la lentille sphérique L, parallèles entre eux (1); et, tombant sur le prisme ainsi isolés, ils fourniront un spectre dans les conditions les plus favorables à l'apparition des raies, qu'il sera, en esset, facile d'apercevoir avec une lunette.

Voyons maintenant comment on parvient à obtenir un rayon correspondant, pour le degré de réfrangibilité, à l'une de ces raies, la lentille cylindrique étant éclairée par une lumière quelconque.

Observons d'abord qu'il est facile, avec la disposition indiquée, d'obtenir une direction constante dans la lumière qui tombe sur le prisme fixe.

La lentille cylindrique K est de très-court foyer; elle a été placée de manière que des rayons qu'elle recevrait sous un angle très-ouvert fissent leur foyer à la distance de la fente (2). Il en sera sensiblement de même pour les rayons solaires. Dans les deux cas, comme elle est trèsétroite, il est facile d'amener le milieu du faisceau à coïncider

<sup>(1)</sup> En effet, les rayons ont entre eux la même inclinaison que si la fente était l'objet lumineux. Toutefois leur direction par rapport au prisme dépend de celle des rayons qui éclairent la fente.

<sup>(2)</sup> On a eu pour but, dans le choix de cette distance, de pouvoir éclairer. La fente aussi fortement que possible, avec la lumière d'une lampe.

avec la fente qui se trouvera ainsi éclairée par des rayons de direction constante, ou qui ne le sera pas du tout. Le faisceau de rayons parallèles sorti de la lentille L tombera donc toujours sur le prisme suivant la même direction.

Il s'agit de graduer l'appareil pour cette direction des rayons incidents, c'est-à-dire de marquer les positions de l'écran CC', lorsque la fente du collimateur étant éclairée comme nous l'avons dit, le milieu de la fente de cet écran se trouve sur le passage des raies solaires que l'on aura choisies.

La valeur des mesures que cet instrument doit aider à prendre dépendant de l'exactitude de la graduation, c'est de ce côté que j'ai porté tous mes soins.

La principale difficulté de cette opération provient de ce que l'on ne peut pas voir simultanément avec netteté les raies et la fente de l'écran CC'. J'ai tâché de la lever par différents procédés qui ne m'ont pas tous également réussi.

L'appareil est disposé de manière que l'axe de la lentille L soit à peu près horizontal, et la fente (1) fortement éclairée au moyen d'un faisceau de rayons solaires envoyé par un héliostat, dans la direction convenable. On enlève alors l'écran CC', et l'on vient observer les raies avec une lunette, placée à la hauteur du faisceau émergent, et que l'on peut, à volonté, fixer ou faire tourner horizontalement sur son centre.

Supposons d'abord que cette lunette puisse se raccourcir et s'allonger assez, sans que son axe change de direction, de manière à laisser apercevoir successivement, et avec netteté, les différentes raies du spectre et les bords de la fente de l'écran CC'; le fil vertical ayant été mis en coïncidence avec une raie, on fixerait la lunette dans cette position, et, après avoir remis en place l'écran CC', on allongerait suffisamment la lunette pour voir nettement les bords

<sup>(1)</sup> Les deux fentes se trouvent alors verticales.

de la fente; on compterait alors le nombre de divisions du tambour que le fil mettrait à passer d'un bord à l'autre : ce qui permettrait de placer exactement le milieu de la fente sur le passage de cette raie.

Comme je n'avais pas de lunette de ce genre, et qu'il est d'ailleurs très-difficile d'en réaliser une, j'ai essayé d'arriver au même but en vissant successivement, sur le même tuyau, deux objectifs de foyer très-dissérent. Mais je n'ai pas pu obtenir exactement la coïncidence des axes optiques des deux lunettes.

Voici le moyen auquel je me suis arrêté, et qui m'a paru susceptible de beaucoup de précision.

Il est impossible, ainsi que je l'ai déjà observé, de voir à la fois, avec netteté, les raies du spectre et la sente de l'écran CC'; mais cette fente devient assez distinctement visible lorsque la lentille cylindrique K est fortement éclairée, et la fente du collimateur un peu plus large qu'elle ne doit l'être pour l'apparition parsaite des raies. Toutesois, on ne peut apercevoir généralement que l'un de ses bords. Mais si l'on a préalablement compté le nombre de divisions du tambour correspondant à la largeur de la fente, au moyen d'une lunette à objectif de court foyer qui permît de la voir très-nettement, il sera possible d'amener le milieu de cette fente dans la direction de la raie. Pour cela, on commence par mettre le fil vertical de l'autre lunette en coïncidence avec la raie, puis le bord visible de la fente en contact avec le fil, et l'on tourne ensuite la vis de l'écran dans le sens convenable, de la moitié du nombre de divisions que l'on a trouvé pour toute la largeur.

Le milieu de la fente de l'écran CC' est mis ainsi successivement dans la direction de chacune des sept raies de Fraunhofer, B, C, D, E, F, G, H; on marque chaque fois un même trait très-sin sur les surfaces polies et blanchies de l'écrou et du bord supérieur de la senêtre EE' de l'écran sixe PP', qui se trouvent dans le même plan; et, à côté du trait, sur chaque surface, la lettre correspondante. On conçoit que l'on pourrait ainsi graduer l'appareil pour un se nombre quelconque de raies.

單

Ce procédé, répété plusieurs fois pour chaque raie, m'a 11 donné des résultats très-concordants, quoique l'appareil eût été chaque fois dérangé à desseiu, et puis placé de nouveau.

On voit donc, par ce qui précède:

Qu'il sera facile de faire tomber sur le prisme le faisceau lumineux toujours sous la même incidence, et que la lumière réfractée qui passera par le milieu de la fente lorsque deux traits marqués de la même lettre seront en coïncidence, aura le degré de réfrangibilité de la raie correspondante. Tel était le but que nous nous étions proposé dans la construction de cet instrument, qui doit, à cause de son objet, porter le nom d'illuminateur, que M. Babinet lui a donné.

Manière de se servir de l'illuminateur pour la mesure des indices de réfraction.

L'illuminateur, ainsi gradué, peut être très-utilement employé dans tous les cas où l'on a besoin d'une lumière homogène bien définie.

On peut, par conséquent, s'en servir, ainsi que nous allons le faire voir, pour la mesure des indices de réfraction des raies du spectre solaire dans les différents corps.

Le prisme est disposé à l'ordinaire, sur le goniomètre de Charles, perfectionné par M. Babinet; puis, la fente de l'extrémité A de l'illuminateur étant convenablement éclairée par une lumière quelconque, et deux traits marqués de la même lettre mis en coïncidence, on présente la fente du collimateur du goniomètre sur le trajet'de la bande colorée qui sort de l'illuminateur. L'indice pris pour

kmilieu de cette bande sera le même que celui de la raic solaire indiquée par l'écran CC'.

Quant aux détails de cette opération, qui est du reste assez délicate, l'illuminateur doit d'abord être aussi fortement éclairé que possible. Une lampe Carcel, munie d'un réflecteur qui renverrait latéralement la lumière sur la lentille K, servirait très-bien pour cet usage (1). L'axe des tubes étant à peu près horizontal et à une hauteur telle que la fente de l'écran CC' puisse se trouver vis-à-vis celle du collimateur du goniomètre, on sixe l'illuminateur dans cette position; et l'on amène, en plaçant convenablement la lampe, le soyer linéaire de la lentille K à coïncider avec la fente.

On dispose ensuite le prisme sur le goniomètre dans la position du minimum, pour un spectre fourni directement par la lumière de la lampe. Cette précaution dispense, en partie du moins, du tâtonnement nécessaire pour mettre au minimum le rayon de l'illuminateur, tâtonnement que le peu de lumière qui éclaire les fils de la lunette rend assez difficile.

Cela fait, et l'écran du collimateur du goniomètre étant à une petite distance de celui de l'appareil, les fentes des deux écrans étant parallèles, on avance le premier dans une direction perpendiculaire à celle de la bande colorée, jusqu'à ce que le milieu de cette bande passe dans la fente du collimateur. On est averti de la coïncidence par l'apparition du rayon dans la lunette, dont la croisée des fils a dû être préalablement pointée à peu près vers la partie du spectre correspondante à la raie dont on cherche l'indice.

Enfin, on sixe solidement le goniomètre dans cette posi-

<sup>(1)</sup> L'expérience m'a appris qu'une lampe ordinaire à double courant peut être utilement employée.

tion, et l'on tourne le prisme et la lunette de manière à mettre exactement le sil vertical vis-à-vis le milieu de la bande colorée, dans la position du minimum. L'expérience se continue à l'ordinaire.

## Remarques.

- 1°. Le goniomètre doit être placé dans une position telle, que le rayon réfracté donne le maximum de clarté. On est sûr, dès lors, que le milieu de la bande colorée passe par la fente du collimateur, et que par conséquent le rayon que l'on observe a le même degré de réfrangibilité que la raie dont on cherche l'indice.
- 2°. La largeur de la fente de l'écran CC' devra varier suivant la partie du spectre soumise à l'expérience. Elle devra, chaque fois, être aussi petite que possible, afin que le milieu de la bande colorée puisse être plus sûrement amené à passer par la fente du collimateur du goniomètre.
- 3°. Il est à peu près indispensable de se servir d'un goniomètre qui puisse être solidement fixé; autrement les légères oscillations qu'on lui fait éprouver en tournant le prisme ou la lunette, détruisent la coïncidence de la bande lumineuse et de la fente; de plus, afin que cette coïncidence puisse être facilement saisie, le pied doit être mobile à l'aide d'une vis micrométrique. Ce mouvement doit évidemment s'exécuter autour de l'axe de l'instrument, afin que, dans chaque mesure, l'axe du collimateur soit amené dans la direction qu'avait celui de la lunette qui a servi à la graduation, lorsqu'elle était pointée sur la raie correspondante.
- 4°. Enfin, il est nécessaire, pour bien voir le rayon, de mettre le goniomètre, les deux écrans et l'œil de l'observateur à l'abri de toute lumière étrangère.

# Degré de précision.

Le degré de précision de ces mesures dépend, en partie, de celui de la graduation. Il dépend aussi du goniomètre dont on fait usage.

Afin d'apprécier celui que l'on peut obtenir avec l'illuminateur que j'avais gradué et un goniomètre ordinaire, donnant la minute, j'ai comparé les résultats obtenus par ce procédé avec ceux fournis par celui de Rudberg, et que nous verrons bientôt être exacts au cent-millième. Or les différences n'ont pas dépassé 0,0005.

Il y a tout lieu de croire que ce procédé donnerait plus de précision encore, si l'on faisait subir à l'illuminateur les modifications suivantes.

Modifications que devrait subir l'illuminateur pour des mesures plus exactes.

- 1°. La lentille sphérique de l'illuminateur devrait être remplacée par une lentille cylindrique qui, rétrécissant le spectre dans le sens de la longueur des raies et non dans le sens de la réfraction, le rendrait beaucoup plus brillant. On pourrait, dès lors, diminuer le diamètre de la fente de l'écran CC', et, par conséquent, faire passer plus exactement le milieu de la bande colorée à travers la fente du collimateur du goniomètre.
- 2°. Au lieu du prisme fixe de flint ordinaire, on devrait employer un prisme de flint lourd de borosilicate de plomb qui disperse beaucoup plus la lumière. L'écran CC' devrait encore être un peu plus éloigné du prisme; on obtiendrait ainsi un spectre beaucoup plus dilaté et des divisions plus distantes (1).

<sup>(1)</sup> Le procédé de M. Babinet aurait surtout un grand avantage sur tous les autres, pour la détermination des indices des raies dans les liquides qu'on ne serait plus ainsi obligé d'exposer directement aux rayons

# § IV. — Résultats.

A l'aide du premier procédé, j'ai déterminé les indices par rapport à l'air, de dix-huit échantillons de verres, pour les sept raies que Fraunhofer a désignées par les lettres B, C, D, E, F, G, H. J'avais pu facilement les reconnaître au moyen du dessin si parfait du spectre solaire qu'il a donné dans son Mémoire (1).

Il y a, dans cette manière d'opérer, une cause d'erreur, en ce que l'on étudie la marche de la lumière près de l'arête du prisme. Toutesois, cette cause d'erreur a dû être notablement diminuée dans mes expériences, par la perfection avec laquelle les prismes avaient été travaillés; les images résléchies sur les bords des arêtes étaient d'une netteté parsaite. L'angle résringent de ces prismes était compris entre 35 et 60 degrés.

# Degré de précision obtenu.

Asin d'apprécier l'exactitude de la mesure des angles résringents, j'ai déterminé les trois angles d'un même prisme équilatéral, et j'ai trouvé un excès de 1'36" sur 180 degrés. Ce qui donnerait, pour chaque angle, l'erreur de 32 secondes presque comparable aux erreurs d'observation.

J'ai pris en général, pour chaque angle du prisme ou de déviation, la moyenne d'un grand nombre d'observations donnant les angles doubles, dont les différences extrêmes, le plus souvent de 15 secondes, atteignaient quelquefois 30 secondes.

solaires. Leur température éprouverait moins de variations et serait plus facilement observée; les mesures de leurs indices, qui varient d'une manière si notable avec la température, d'après les observations de M. Baden-Powell, scraient par conséquent beaucoup plus exactes.

<sup>(1)</sup> Mémoires de l'Académie de Munich.

Enfin, pour évaluer le degré de précision des résultats, j'ai assez souvent déterminé les indices des diverses raies pour deux angles très-inégaux du même prisme. Les dissérences des indices correspondants étaient, en général, des cent-millièmes, et n'ont jamais dépassé trois dix-millièmes. On aura une idée plus exacte de leur grandeur par celles qu'ont fournies les deux premiers échantillons étudiés n° 8 et 12, et que je donne ici:

Nº 8.	Nº 12.
nh = 0,00002	nh = 0,0000
ng = 0,00003	ng = 0,00008
nf = 0,00008	nf = 0,0001
nc = 0,00002	ne = 0,00007
nd = 0,00002	nd = 0,00001
nc = 0,0001	nc = 0,00003
nb = 0,00001	nb = 0,00004

ž.	DÉSIGNATION DES VERRES.	DENSITÉ.	remphrat. en degrés centigrad. corres- pondant à la densité.	TEMPERAT. en degrés centigrades corresp. aux mesures.	ANGLE réfringent.	Hz	Ğn	Fn	En	Dr	<b>5</b>	Вп
-	Flint lourd, jaune de Guinand (1), à l'acide											
	borique	3,417	10,00	19,00	35.15, 2"	1,818597 1,806195		1,792/20	1,785254	1,777664 1,771761	1,771761	1,769702
ส	Flint de Fraunhofer.	2,135	8,75	14,25	36.24.50	1,738154	1,728423	1,718673	1,713134	,713134 1,707264 1,702642	1,702642	0,701050
<u>س</u>	Flint de Bontemps.	2,011	8,75	18,25	35. 5.22			1,708917	1,703518	1,697967 1,693496	1,693496	006169,1
7	Flint ordin. de Gui-	(				,	•	. (		(	, ,	ę
V	Flint de Cuinand à	3,610	00,00	16,00	39.50.30	1,726140	1,726140 1,717494 1,707645 1,702485	1,707645	(,702485	1,696812 1,692469 1,690979	1,692469	1,090979
n	l'acide borique	4,322	*	15,00	15,00 60. 5 50	1,725883	1,717111 1,707312 1,702177 1,696515 1,692252 1,690627	1,707312	1,702177	1,696515	1,692252	1,690627
9	Autre flint de Gui-											
	nand, h l'ac. borique	3,559	10,00	16,00	39.57.37	1,722155	1,722155 1,713777 1,704138 1,699105 1,693455 1,689227 1,687700	1,704138	ç01669 <b>'</b> 1	r,693455	1,689227	1,687700
7	riint ancien de Gui- nand (blanc)	2,622	10,00	18,5	60. 0.52	1,721645	1,721645 1,712957 1,703186 1,698082 1,692418 1,688954 1,986612	1,703186	1,698082	1,692418	1,688954	1,986612
<b>∞</b>	Verre de Guinand,	0/3	0		22 20 23	2063	37 667	00000			6.0360	6.83-6
0	Verre de Ginand, à	4,042	3.	C (C)	00.37.30	1,0000g	o/co.o., operation, legistro, legist	1,020300	Sepero ,	igozzo, i	apression, 1	0/2010
)	l'acide borique	2,613	10,00	14,0	60. 1.44	1,635902	1,635902 1,631390 1,625938 1,622,984 1,619538 1,616797 1,616036	1,625938	1,622384	1,619538	1,616797	1,616036
2	Guinand	2,184	8,5	17,5	39.55.40 1,630805 1,626532 r,621274 1,618529 1,615193 1,612624 1,611668	1,630805	1,626532	1,621274	1,618529	1,615193	1,612624	899119'1

Tableau des indices (rangés d'après leur ordre de grandeur).

(1) Désignation de la fabrique de M. Feil, petit-fils de Guinand.

Tableau des indices (rangés d'après leur ordre de grandeur).

[Suite.]

Z	DÉSIGNATION DES VERRES.	deneité.	TEMPÉRAT.  on degrés contigrades corres- pondant à la densité.	TEMPÉRAT. en degrés centigrades corresp. àux mesures.	Angle réfringent.	Ηħ	Gn	E.	Ē	Dп	5	Вп
11	Verre de Venise	2,713	9,7	18,00	59.58.45" 1,630453 1,625;94 1,620625 1,617718 1,61,367 1,611960 1,610960	1,630453	1,625,94	1,620625	1,617718	1,61,4367	1,611960	096019,1
g 8	Crown de Guinand, a l'acide borique	2,362	9,00	16,00	60. 0.53 59.57 32	1,630181	1,625817	1,620620	1,630181 1,625817 1,620620 1,617780 1,614571 1,612126 1,61145 1,627094 1,622696 1,617457 1,614660 1,611428 1,608933 1,607933	1,61,571	1,612126 1,608933	1,607933
4	Verre à l'ac. borique avec une base nou- velle, de MM. Maës et Clémandot (de											
15	Clichy)	2,835	9,5	16,00	16,00 35.29.50 16,00 60. 7.30	1,620035 1,615929 1,610759 1,607906 1,604759 1,615640 1,611211 1,606123 1,603323 1,600233	1,6112929	1,610759	20035 1,615929 1,610759 1,607906 1,604759 15640 1,61211 1,606123 1,603323 1,600233 1	1,604759	1,597770	,597770 1,596879
17	l'acide borique avec une base nouvelle Autre verre 1d	1,951	8 8 6 7 7	17,25 17,5 19,25	17,25 35.34 22 17,5 34.55.14 19,25 59.34.22	1,614820 1,614544 1,604761	1,610737 1,610425 1,600642	1,605892 1,607068 1,595808	1,614820 1,610737 1,605892 1,603116 1,600093 1,597699 1,596664 1,614544 1,610425 1,607068 1,602758 1,59940 1,597606 1,595820 1,604761 1,600642 1,595808 1,5y3036 1,590112 1,587683 1,586757	1,600093 1,59940 1,590112	1,597699 1 1,597606 1	1,596664 1,595820 1,586757

#### Observations sur ces verres.

Les verres que j'ai étudiés sont, les uns anciens, les autres nouveaux.

Les premiers, tous employés, depuis longtemps, pour les besoins de l'optique, se font remarquer par quelque qualité saillante, bonne ou mauvaise, qui m'avait été signalée par les opticiens.

Les nos 4, 5, 2, 13, 14 sont dans le premier cas; les nos 3 et 15 se trouvent dans le second, malgré leur pureté parfaite: le no 3, parce qu'il est très-hygrométrique; le no 15, parce qu'il réfracte trop peu la lumière.

Le n° 7 disperse moins les couleurs brillantes que les couleurs sombres. Il devrait, pour cette raison et sa grande pureté, être, ce semble, recherché des opticiens; mais une pratique constante a démontré, au contraire, de graves inconvénients dans son emploi.

Les verres nouveaux, à l'acide borique, fabriqués d'après les idées de M. Dumas, sont tous, à l'exception de deux (1), complétement exempts de stries et de bulles. Ils m'ont semblé aussi peu hygrométriques, et, par conséquent, aussi peu altérables que les verres ordinaires de Guinand.

Le n° 16 surtout, qui est un verre à base de soude et de zinc et presque aussi dur que le cristal de roche, devrait être, par cela même, très-peu altérable à l'air.

Le n° 12, dont les dispersions partielles sont sensiblement exactement égales à celles du crown de Dollond, paraît être très-bon pour les usages de l'optique. Il a été employé dans la construction d'une excellente lunette de 4 pouces, et sa qualité supérieure avait déjà été remarquée par l'opticien. Il a de plus, sur le verre de Dollond, l'avantage d'être exempt de stries et parfaitement transparent.

Le tableau suivant donnera lieu à quelques autres remarques très-importantes sur ces verres:

<sup>(1)</sup> Les nos 16 et 17, qui ont été pris parmi des rebuts de fonte et qui n'ont pas été brassés.

Tableau B. — Rapports des dispersions partielles de quelques-uns des verres désignés dans le tableau A.

substan réfringentes deux à d	prises				ne — nd n'e — n'd		
і еі 3 еі 4 е	16 12 15	1,9862 1,9389	2,8348 1,8779 1,9278 1,8344	2,5817 1,9503 1,9289 1,7750 1,7664	2,5107 1,8292 1,7964 1,6929 1,6860	2,4657 1,8904 1,8152 1,8043	1,9888 1,6228 1,7913 1,4900 1,6250
6 e 7 e	1 10 1 9 1 2	1,9606 1,8275 1,9049 1,1050	1,8332 1,7581 1,8398 1,1253	1,7089 1,7425 1,7994 1,0641	1,8016 1,6828 1,7515 1,1399	1,6457 1,2573 1,6946 1,1449	1,5972 2,4294 1,5270 0,7352
N <sup>os</sup> Q et	15 13 12 11	1,0259 1,0337 1,0118	1,0715 1,0406 1,0490 1,0154 0,0387	1,0550 1,0550 1,0401 1,0161 1,0030	1,1152 1,0662 1,0738 1,0286 1,0388	1,1128 1,0981 1,1214 1,1387 1,0665	0,8540 0,7610 0,7757 0,7610 0,7960
	9	o,9490	0,9811	r,0085	1,0231	o,9963	0,7894

J'ai calculé les rapports des dispersions partielles des huit flints comparés à chacun des crowns; j'avais pour but de voir d'abord si certaines lois qu'on avait cru reconnaître dans les résultats fournis par les expériences de Fraunhoser se vérifiaient, et, en second lieu, si quelques-uns de ces verres ne remplissaient pas mieux les conditions de l'achromatisme que ceux que l'on combine aujourd'hui.

Or le tableau de ces rapports a donné lieu aux observations suivantes :

1°. Pour les flints qui réfractent le plus et les divers crowns, le rapport des dispersions partielles va assez souvent en diminuant des couleurs les plus réfrangibles aux couleurs les moins réfrangibles.

Ann. de Chim. et de Phys., 3e série, v. XXVIII. (Février 1850 ' 14

- 2°. Lorsque cette loi est altérée, le rapport  $\frac{ne-nd}{n'e-n'd}$  est fréquemment plus grand et quelque sois plus petit que celui qui le suit. Il en est de même, quoi que moins souvent, de  $\frac{ng-nf}{n'g-n'f}$ .
- 3°. Les rapports  $\frac{nh-ng}{n'h-n'g}$  et  $\frac{nc-nb}{n'c-n'b}$  sont presque constamment, l'un maximum, et l'autre minimum.

Ces lois ne s'observent plus, comme on le voit par le tableau B, pour les dissérents crowns et le slint n° 9 qui réfracte moins que tous les autres.

On remarquera dans ce tableau que, pour quelques-uns de ces verres, les dissérences entre les nombres d'une même ligne horizontale ne sont pas plus grandes, en général, que celles que fournissent le flint n° 13 et l'essence de térébenthine des expériences de Fraunhoser.

Les nos 9 et 13, 9 et 14, 9 et 12, 9 et 15, sembleraient devoir, pour cette raison, beaucoup mieux remplir les conditions de l'achromatisme, que le flint et le crown ordinaires de Guinand.

Les nos 8 et 9, qui ont sensiblement la même densité, offriraient, de plus, les avantages d'un milieu homogène, s'ils étaient combinés pour une lentille achromatique.

## SUR LES PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DES ACIDES SULFHYDRIQUE ET SULFUREUX AU SEIN DE L'EAU;

PAR MM. SOBRERO ET SELMI.

(Extrait d'un Mémoire lu à l'Académie des Sciences de Turin, le 11 juin 1849.)

Quand on fait arriver en même temps, dans un flacon rempli d'eau distillée, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique, les deux gaz se dissolvent et se décomposent

réciproquement en déposant du soufre. En même temps (ct c'est un fait connu), le liquide prend une réaction acide très-prononcée, et se colore en jaune en dissolvant du soufre. On sait que M. Wackenroeder a trouvé, comme produit de cette réaction, l'acide pentathyonique. Ce chimiste faisait arriver du gaz sulfhydrique dans une cau préalablement saturée par de l'acide sulfureux; il saturait ensuite par du carbonate de baryte, pour précipiter le sel au moyen de l'alcool absolu. Il nous a paru intéressant de chercher si, parmi les acides de la série thyonique, il n'y a que le pentathyonique qui puisse se former par la réaction susdite. Pour cela, nous avons modifié le procédé de M. Wackenroeder, en faisant arriver en même temps les deux gaz, et d'une manière continue pendant plusicurs jours, dans un flacon presque rempli d'eau distillée: de cette façon nous avons pu obtenir des liquides acides trèsconcentrés, dans lesquels nous aurions pu reconnaître les acides différents qui s'y formeraient; ce qui n'aurait pas été possible avec des produits très-saibles, tels qu'on doit les obtenir par la méthode de M. Wackenroeder. Nous avons donc établi nos appareils, et quand l'opération fut en train depuis quelques heures, nous avons, de temps en temps, puisé dans le récipient une certaine quantité de liquide, que nous avons saturée par le carbonate de baryte. La solution barytique, filtrée, a été versée dans de l'alcool peu concentré pour séparer l'hyposulfite de baryte, s'il y en avait de formé et en dissolution, puis dans de l'alcool trèsfort. Nous avons ensuite analysé le sel déposé au sein de ce liquide. Il est bien certain que, par ce moyen, nous aurions dà toujours obtenir les mêmes données analytiques, si la réaction des deux gaz ne donnait que de l'acide pentathyonique. Mais l'expérience nous a prouvé que les résultats sont très-variables. Nous avons, en effet, bien souvent obtenu des sels qui donnaient une composition par laquelle ils se dévoilaient comme des mélanges de pentathyonate et de

tétrathyonate de baryte. Quelquesois nous avons rencontré le tétrathyonate donnant à l'analyse les nombres attribués à ce sel par MM. Fordos et Gélis. En esset, nous y avons trouvé:

		F	ordos et Gélis	
Baryte	38,74	38,65	<b>38,5</b> o	
Soufre	32,83	32,68	32,25	
Oxygène combiné au soufre	19,31	19,55	20,16	
Eau	0.12	0.12	0.00	

Plusieurs fois, ayant précipité par l'alcool fort le liquide acide saturé par le carbonate de baryte, et ayant placé le liquide éclairci par le repos dans un vase imparfaitement fermé, nous avons obtenu, par une lente évaporation, des cristaux prismatiques retenant un peu d'alcool malgré leur dessiccation, et dans lesquels le rapport entre la baryte et le soufre se trouvait comme 1 équivalent de la première et 4 ½ du second, ou bien comme 2 équivalents à 9 équivalents, composition du tétrapentathyonate de baryte de M. Ludwig. Nous avons aussi rencontré, parmi les produits de la décomposition des acides sulfureux et sulfhydrique, l'acide pentathyonique, l'acide hyposulfureux et l'acide sulfurique : jamais nous ne pûmes découvrir l'acide de M. Langlois. Il serait important de pouvoir déterminer dans quelles circonstances il se forme de préférence l'un ou l'autre des acides mentionnés : certainement la différence des produits doit dépendre de la proportion relative des deux gaz, et, en outre, de la concentration du liquide dans lequel ils se décomposent, et de la température. Nous n'avons aucune donnée positive à cet égard.

Le liquide dans lequel les deux acides sulfureux et sulfhydrique se décomposent, donne un précipité très-abondant de soufre; il retient lui-même beaucoup de soufre, qui s'en sépare toutes les fois qu'on le sature par un carbonate ou une base énergique, potasse, soude, etc. Le soufre qui se dépose pendant la décomposition des gaz est toujours d'une belle couleur jaune, mais tantôt opaque, tantôt diaphane ou presque transparent. Séparé du liquide par décantation, il a une forte réaction acide; si l'on y ajoute de l'eau, il s'y divise en formant une émulsion dont il ne se sépare plus, même par un repos très-prolongé (plusieurs mois). Si on le délaye dans beaucoup d'eau, il donne un liquide presque transparent. Si, à l'émulsion de ce soufre, on ajoute un peu de solution aqueuse d'un sel neutre de potasse ou de soude, on obtient immédiatement un précipité de soufre; mais (chose singulière), si l'on a employé un sel de soude pour la précipitation, le soufre n'a pas perdu la propriété de se diviser dans l'eau. Il sussit, pour s'en assurer, de décanter le liquide contenant le sel sodique, et laver le précipité plusieurs fois avec de l'eau distillée : au deuxième ou au troisième lavage, le soufre ne se dépose plus; il régénère l'émulsion. Si, au contraire, on a employé un sel potassique, surtout le sulfate, le soufre précipité a perdu complétement la propriété de s'émulsionner dans l'eau; il a pris une consistance pâteuse, est devenu gluant, élastique comme le caoutchouc, et résiste aux lavages indéfiniment répétés, sans perdre cette manière d'être toute particulière. Ce soufre retient avec opiniâtreté une certaine quantité des acides au milieu desquels il s'est précipité; il perd immédiatement son élasticité par l'action des carbonates alcalins ou des alcalis caustiques. Le soufre émulsionnable perd cette qualité en restant exposé longtemps à l'air; il devient fragile, ou, pour mieux dire, pulvérulent. Le soufre élastique, précipité par le sulfate de potasse, conserve son élasticité, malgré son exposition à l'air; nous en avons qui est préparé depuis plusieurs mois, et qui n'a rien perdu de cette propriété. Nous nous sommes assurés, en outre, que, malgré les lavages répétés, il retient toujours un peu du sulfate de potasse employé pour la précipitation. Nous avons dit que le liquide acide, produit par la décomposition des deux gaz, retient beaucoup de soufre. Pour s'en convaincre, il suffiț d'y ajouter un peu d'un sel neutre sodique ou potassique. Nous avons eu de ces liquides marquant 17 à 18 degrés à l'aréomètre, qui se prenaient en masse par l'addition d'une petite dose des sels mentionnés. Cette énorme quantité de soufre est, on dirait, dissoute, car elle n'altère presque pas la limpidité du liquide. Le précipité obtenu dans ce cas présente les mêmes différences et les mêmes phénomènes, quant à sa susceptibilité de s'émulsionner ou d'être élastique et non émulsionnable, que nous avons signalée dans le soufre précipité pendant la décomposition des deux gaz. Le soufre peut donc être modifié, dans sa manière d'être, d'une façon toute particulière par la présence des corps au milieu desquels il se dépose, et qui y adhèrent avec opiniàtreté, probablement par simple adhésion, et acquérir tantôt l'émulsionnabilité, tantôt un état d'agrégation qui l'empêche de se diviser dans l'eau. Il résulte, en outre, que le soufre émulsionnable présente des phénomènes analogues à ceux qui s'observent dans beaucoup d'autres corps qui jouissent de la propriété de se disperser et se diviser dans un liquide, sans toutesois s'y dissoudre absolument, tels que le savon, l'amidon et le bleu de Prusse, sur lequel un de nous, M. Selmi, a déjà fait des observations analogues à celles que nous venons d'exposer. Ces faits se rattachent à un ordre de phénomènes que M. Selmi a bien caractérisés, et qu'il a réunis sous le nom de pseudosolutions. Il paraît que le nombre des corps pseudosolubles est assez grand. Nous avons déjà entrepris sur ce point quelques recherches: les corps de nature organique nous paraissent surtout présenter un grand intérêt sous ce point de vue,

## SUR LA MANIFESTATION DU POUVOIR ROTATOIRE MOLÉCULAIRE, DANS LES CORPS SOLIDES;

PAR M. BIOT.

(Présenté à l'Académic des Sciences, le 10 décembre 1849.)

## INTRODUCTION.

Lorsque l'on eut découvert la singulière propriété, en vertu de laquelle les molécules d'un grand nombre de substances dévient individuellement les plans de polarisation de la lumière, dans un sens défini, ce fait fut d'abord étudié dans des corps naturellement liquides, ou rendus artificiellement tels, soit par la fusion ignée, soit par la dissolution dans des milieux inactifs. Beaucoup d'années s'écoulèrent avant que l'on trouvât un corps solide qui manisestât ce genre d'action, avec le même caractère d'individualité moléculaire. On crut d'abord en avoir trouvé un exemple dans le quartz, qui, en effet, lorsqu'il est traversé par la lumière polarisée, dans le sens de son axe, imprime aux plans de polarisation des mouvements rotatoires, les premiers même que l'on ait aperçus. Tout le monde sait que cette découverte est due à M. Arago. Mais on ne tarda pas à reconnaître que ce phénomène ne se produit plus, quand le quartz est tenu en solution par la potasse, ou fondu et rendu amorphe par la chaleur. La seule conséquence légitime que cette annihilation aurait dû suggérer, c'est que le pouvoir rotatoire du quartz cristallisé n'est pas individuellement inhérent à ses molécules, puisqu'il ne se maniseste plus quand elles sont désagrégées; et qu'ainsi, son existence dans le cristal solide, doit être attribuée à des conditions spéciales de construction intérieure, comme on en pouvait voir un exemple dans les rhomboïdes accolés de Fresnel. Toute naturcle que fût cette induction, elle ne s'offrit pas, de prime abord, à des physiciens très-habiles, qui, à la vérité, avaient envisagé ces phénomènes sous un point de vue spéculatif, plutôt qu'ils ne s'étaient attachés à les étudier par des expériences qui leur fussent propres. Aussi dans un ouvrage, d'ailleurs fort savant, composé par l'un des plus distingués d'entre eux, le manque d'un exemple. où l'action rotatoire d'un liquide eût été reconnue persistante après la solidification, et, d'une autre part, la nullité d'action du quartz désagrégé, furent présentés comme des objections graves contre l'existence d'un pouvoir rotatoire inhérent aux molécules mêmes de certains corps (\*).

Ce doute ne pouvait être complétement levé que par une preuve de fait; mais, tout étrange que cela puisse paraître aujourd'hui, elle se fit longtemps attendre. Quand on cherche à solidifier un liquide qui exerce l'action rotatoire, on éprouve deux sortes d'obstacles à l'y conserver manifeste. Si le liquide est chimiquement homogène, et qu'on le soumette à un refroidissement artificiel, il ne se prend jamais, ou presque jamais, en une masse continue, et de densité uniforme dans toutes ses parties. Alors les fissures qui s'y forment, ou seulement l'inégalité des contractions qu'il éprouve, y développent des actions polarisantes d'une tout autre nature, et généralement beaucoup plus énergiques que celles qui produisent les phénomènes rotatoires moléculaires; de sorte que les caractères propres de ceux-ci en deviennent très-difficiles, et le plus souvent impossibles à constater. C'est ce qui arrive, par exemple, à des masses de térébenthine, déjà presque solides, quand on veut achever de les durcir, en plaçant les cuves, ou les vases de verre qui les renferment, dans des mélanges réfrigérants. Veut-on, au contraire, abandonner à la solidification spontanée une substance qui aura été reconnue active,

<sup>(\*)</sup> Sir John Herschel. Traité de la lumière, intitulé Light, page 551.

étant observée en solution dans un liquide inactif, par exemple, le sucre de canne dissous dans l'eau? Elle se déposera en cristaux qui, pour l'ordinaire, ne seront pas isolés, mais groupés plus ou moins confusément. Les plus gros seront généralement discontinus à l'intérieur; les plus petits pourront être continus, mais ils auront trop peu de masse pour que les phénomènes rotatoires puissent devenir manifestes, et surtout mesurables, à travers leur épaisseur. Ici, en outre, on rencontre une autre difficulté. Dans toutes les substances qui n'appartiennent pas au système cristallin régulier, la cristallisation développe des actions polarisantes dont les esfets devront se combiner avec les phénomènes rotatoires, peut-ètre les dénaturer ou les anéantir, excepté dans certaines directions spéciales. C'est ce que l'on voit dans le quartz; et quelques essais, tentés sur des cristaux de sucre de canne, rendent presque assuré que la même prédominance y existe. Les physiciens pratiques sentiront aisément que la chance d'échapper à des difficultés si diverses, supposerait une réunion de circonstances tellement exceptionnelles, qu'elle est peu à espérer.

Ceci nous conduit, par exclusion, à reconnaître que le seul moyen efficace de résoudre le problème consiste à mettre les substances actives dans des conditions où elles se trouvent à la fois solides, transparentes et amorphes. On y réussit avec facilité, pour le sucre de canne, par la préparation usuelle qui en fait ce qu'on appelle vulgairement du sucre d'orge. Quand il est ainsi modifié, on le verse bouillant dans de petites cuves rectangulaires dont les parois sont formées par des glaces minces à faces parallèles, dépourvues d'action polarisante propre. Après le refroidissement, il offre toutes les conditions requises pour l'observation optique. On a pu ainsi constater, non-seulement que le pouvoir rotatoire y persiste dans l'état solide, mais encore que ce pouvoir, tel qu'on l'observe alors, se retrouve de même sens, et sensiblement avec la même intensité, dans les

solutions aqueuses que l'on peut former avec les masses solidissées (\*). Cette expérience levait complétement l'objection qui avait été posée. A ceux qui s'étonneraient que l'on ait été si longtemps à s'en aviser, je rendrai la chose encore plus snrprenante, en disant que, jusqu'à ce jour, on n'avait fait aucune autre application du même principe, et que désormais on en pourra faire autant qu'on voudra.

Si des faits isolés constituaient la science, je pourrais me borner à rapporter ici, sans autre préambule, ceux que je viens d'annoncer. Mais, à mon avis, la valeur scientifique des saits nouveaux résulte surtout de la connexion qu'on leur donne, tant avec ceux qui les ont précédés, qu'avec ceux qui doivent les suivre. C'est en cela, je crois, que consiste le véritable travail du savant. Car, par ce rapprochement raisonné de ce que l'on savait et de ce que l'on vient d'apprendre, d'un côté les théories déjà formées se complètent et s'épurent, de l'autre elles se disposent pour des progrès ultérieurs. D'après ces motifs, je vais profiter des nouveaux documents que je viens d'obtenir, pour présenter d'abord la théorie des phénomènes rotatoires sous un point de vue plus général, et avec des principes d'application plus étendus, que je n'avais pu, jusqu'à présent, le faire. Pour cela, dans un résumé succinct, je vais reprendre les premiers anneaux de cette chaîne de raisonnements, et je la suivrai jusqu'aux derniers où l'on puisse maintenant la conduire. On verra alors clairement l'ordre de dérivation logique, dans lequel tous les faits jusqu'à présent découverts viennent s'y placer. En rappelant les propositions et les formules, sur lesquelles je m'appuierai, je ne reproduirai point tous les détails de leur démonstration, me bornant à indiquer les Mémoires où elles ont été établies; mais je tâcherai d'en présenter les principes sondamentaux sous une forme assez

<sup>(\*)</sup> Mémoire sur la polarisation circulaire, lu le 5 novembre 1832. Mémoires de l'Académie des Sciences, tome XIII, page 126.

évidente et assez rigoureuse, pour que le lecteur attentif puisse en reconnaître immédiatement la justesse et la solidité.

1. Lorsqu'un liquide, chimiquement homogène, dévie les plans de polarisation de la lumière, par un pouvoir individuellement propre aux molécules matérielles qui le composent, la grandeur absolue des déviations qu'il leur imprime, dans chaque cas donné, varie avec la réfrangibilité du rayon lumineux auquel ces plans appartiennent. Elle varie encore, dans les cas divers, avec toutes les circonstances qui modifient le nombre ou l'état physique des particules dont le rayon considéré a subi successivement l'action. Pour ramener ces effets à des termes comparables, il faut les dégager de ces circonstances accessoires. Supposons donc qu'ou les applique à un rayon de réfrangibilité définie, et à un état donné de température du liquide où sa densité soit d; nommons l la longueur du tube à travers lequel on l'observe, et a la déviation angulaire qu'il imprime actuellement au plan de polarisation du rayon désigné. Maintenant, sans changer la nature propre de ce rayon, non plus que l'état propre des particules actives, concevons idéalement qu'on les rapproche ou qu'on les éloigne les unes des autres, de manière à donner au liquide la densité 1; et qu'en même temps on raccourcisse ou qu'on allonge le tube d'observation, de manière à le rendre égal à l'unité de longueur. Si l'on nomme [a] la déviation imprimée au plan de polarisation du rayon, dans ces conditions spéciales de densité et d'épaisseur du liquide, toutes les déviations a qui seront produites avec d'autres valeurs. de ces deux éléments, pourront se déduire de [a], en vertu de la dépendance nécessitée par la nature moléculaire de l'action; et l'expression générale de cette dépendance sera

$$\alpha = l\delta[\alpha].$$

De là, on pourra conclure les valeurs de a dans chaque cas

donné, quand  $[\alpha]$  sera connu, et inversement. L'exactitude du raisonnement qui conduit à cette déduction, se vérifie par l'identité que l'on trouve à la valeur de  $[\alpha]$ , quelles que soient les valeurs particulières, mais simultanées de  $\alpha$ , l, d, d'après lesquelles on la calcule. Toutes les expériences, sans exception, confirment ce fait (\*).

2. Concevons maintenant que la substance active ne soit pas naturellement liquide aux températures ordinaires où l'on peut habituellement l'observer, mais qu'elle puisse être amenée à cet état, étant dissoute dans un liquide dépourvu d'action déviante propre, qui ne la décompose pas chimiquement. Pour considérer ce phénomène de désagrégation, dans ses conditions mécaniques les plus simples, admettons d'abord que les molécules de la, substance active ne font que se répandre parmi les molécules du milieu inactif, comme dans un espace vide, sans se combiner chimiquement avec elles; ou que, si elles s'y combinent, leur pouvoir rotatoire propre n'est pas changé par cette union. Les choses étant telles, désignons toujours par [a] ce pouvoir, évalué, comme tout à l'heure, pour l'unité d'épaisseur et de densité de la substance active considérée à l'état d'isolement; et supposons que le système mixte soit observé à travers un tube de la longueur l. Si ce système était formé en totalité par des molécules de la substance active, la déviation qu'il produirait dans les circonstances précitées, serait  $l\partial [\alpha]$ . Mais la déviation qui s'observera réellement sera moindre, dans le rapport de la masse active, à la masse totale de matière que le tube renferme, sous la densité d. Pour effectuer cette réduction, nommons e la proportion de la substance active, e la proportion du liquide

<sup>(\*)</sup> Les détails de cette démonstration et des conséquences phénoménales qui la confirment, sont exposés avec tous les développements désirables, au commencement de mon Mémoire sur l'emploi de la lumière polarisée pour étudier les questions de mécanique chimique, inséré dans les Annales de Chimie et de l'hysique, 3<sup>e</sup> série, tome X, pages 5-20.

inactif, dans chaque unité de poids de la solution mixte, ce qui supposera par définition

$$e + e = 1.$$

La fraction numérique  $\varepsilon$  exprimera le rapport d'assaiblissement que le produit  $ld[\alpha]$  exige pour que la déviation résultante  $\alpha$ , soit rapportée aux conditions de l'expérience. On aura donc alors

(1) 
$$\alpha = le\delta[\alpha].$$

Dans le cas où la substance active composerait seule le système observé,  $\varepsilon$  serait égal à 1, et l'on retomberait sur la formule primitivement établie pour cette supposition particulière. La quantité  $[\alpha]$  ainsi définie, et prise dans son acception générale, constitue ce que j'ai appelé le pouvoir rotatoire moléculaire et spécifique des corps (\*).

3. J'ai exposé un grand nombre d'applications de cette formule dans mon Mémoire sur l'emploi de la lumière polarisée, inséré aux Annales de Chimie et de Physique, 3º série, tome X, section 1, pages 5 et suivantes. Mais le progrès que cette théorie a reçu depuis de l'expérience, va me permettre d'en suivre ici les conséquences plus loin, et surtout plus généralement que je n'avais pu le faire alors. Nous venons de l'établir pour le cas simple où les molécules de la substance active n'éprouveraient aucune altération dans leur pouvoir rotatoire propre, en se dissolvant dans le milieu inactif, soit qu'elles se combinent ou ne se combinent pas chimiquement avec lui, en s'y désagrégeant. Cette invariabilité du pouvoir rotatoire dans l'acte de la dissolution, semble en effet se réaliser dans un très-grand nombre de cas, aussi exactement que les observations immédiates permettent d'en juger. Car les valeurs calculées

<sup>(\*)</sup> Pour plus de détails sur la démonstration de cette formule fondamentale, voyez les Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome X, pages 20-35.

de [α] s'y montrent toujours sensiblement constantes, quelles que soient les proportions du dissolvant, lorsque sa nature chimique reste la même, et que la température du système mixte ne change point. Toutesois, en examinant de plus près les élements physiques du problème, on est conduit à voir que, même avec les dernières restrictions que nous venons d'y apporter, l'invariabilité du pouvoir rotatoire à diversité de dosage, ne saurait être absolument rigoureuse, au moins en général. Car, d'une part, il est presque impossible de comprendre qu'une substance solide se désagrége et se dissolve dans un liquide, sans contracter avec lui quelque union, si faible qu'elle puisse être; et, d'une autre part, lorsqu'une substance active entre en combinaison évidente avec une inactive, par exemple en formant avec elle un sel défini, nous trouvons toujours, ou presque toujours, que le pouvoir rotatoire primitif  $[\alpha]$ , quoique persistant dans la combinaison, s'y trouve plus ou moins modifié, dans son intensité, quelquesois même changé de sens. Des essets analogues à ceux-là, quoique sans doute plus faibles, pourront donc, et devront même en général, se produire dans le phénomène de la dissolution, qui semble supposer aussi un état de combinaison, quoique moins intime; de sorte que l'on devra chercher à manisester ces particularités par des artifices spéciaux, pour en introduire l'expression dans la formule générale, si quelque hasard heureux ne vient pas les présenter spontanément agrandis. Ces deux cas se sont effectivement offerts à mes observations, le dernier d'abord. Alors, ainsi averti, j'ai pu rendre la mutabilité du pouvoir rotatoire [a], perceptible, même appréciable, dans beaucoup de solutions, où des mesures moins minutieusement précises me l'avaient fait croire invariable, quand je n'avais pas encore compris qu'il pût changer, même dans une solution de nature constante, avec la proportion e du dissolvant. On doit donc regarder aujourd'hui cette mutabilité comme le cas général,

et considérer chaque valeur de [a] donnée par des solutions de même nature, mais de dosage divers, comme exprimant le pouvoir propre actuel de la substance active, quand elle est mise en présence de son dissolvant, dans le rapport pondéral de s à e. Il reste à voir comment on devra introduire ces variations dans la formule primitive (1) § 2, pour l'adapter ainsi aux conditions générales du phénomène. C'est ce que je montrerai dans les pages suivantes, non pas en m'appuyant sur des hypothèses, mais en ne faisant que réduire en expressions symboliques les modifications successivement indiquées par l'expérience. J'exposerai d'abord ces modifications empyriquement, comme je les ai trouvées. Je les résumerai, ensuite, dans un ensemble, où l'on verra la marche d'expérimentation qu'il faut suivre quand on étudie une substance nouvelle, pour obtenir l'expression la plus générale de son pouvoir rotatoire moléculaire [a], dans les diverses conditions où on peut la mettre pour l'observer. Ces méthodes étant établies, je les appliquerai aux nouveaux phénomènes, qui font l'objet spécial du présent Mémoire; et j'en montrerai la nécessité ainsi que l'usage, pour rattacher le pouvoir rotatoire exercé par les corps dans l'état solide, à celui qu'ils exercent dans l'état de liquidité naturelle, ou de dissolution.

- Section I. Déterminations expérimentales des lois physiques, suivant lesquelles varie le pouvoir rotatoire, quand les substances qui l'exercent sont mises en solution dans des milieux inactifs, de même nature, mais de dosages divers, qui ne les décomposent pas chimiquement.
- 1. Dans un Mémoire communiqué à l'Académie en 1836, et qui est inséré au tome XV de sa collection, j'ai exposé les lois singulières, et tout à fait spéciales, suivant lesquelles l'acide tartrique exerce le pouvoir rotatoire, lorsqu'il est dissous, à des températures constantes ou variables,

et en proportions diverses, dans l'eau, l'alcool, ou l'esprit de bois (\*). Ces lois se résument avec une approximation équivalente à l'expérience même, dans l'expression suivante. Soient e la proportion du dissolvant, dans l'unité de poids de la solution; et [a] le pouvoir rotatoire absolu que l'acide y exerce sur un rayon simple, de réfrangibilité définie. Pour chacun des dissolvants ci-dessus désignés, on a généralement

$$[\alpha] = A + Be.$$

A et B sont deux coefficients numériques ayant des valeurs spéciales pour chaque dissolvant. Le premier A varie seul avec la température; le second B conserve une valeur constante.

 $[\alpha]$  étant connu, soient  $\delta$  la densité de la solution;  $\varepsilon$  la proportion pour laquelle l'acide y entre dans l'unité de poids; l la longueur du tube d'observation, exprimée dans la même espèce d'unité pour laquelle  $[\alpha]$  a été calculé. Si l'on désigne par  $\alpha$  la déviation que la solution imprimera, dans ces circonstances, au plan de polarisation du rayon simple auquel  $[\alpha]$  se rapporte, on aura

(2) 
$$\alpha = l \epsilon \delta [\alpha] = (A + Be) l \epsilon \delta$$
.

Pour une même température, et pour un même dissolvant, les coefficients A et B ont des valeurs dissérentes quand ils se rapportent à des rayons de réfrangibilités diverses. En conséquence, la déviation  $\alpha$ , propre à chacun de ces rayons, doit être calculée avec les valeurs de A et de B qui lui sont spéciales.

2. La forme linéaire trouvée ici pour [α], ne comprend sans doute que les deux premiers termes de la fonction plus générale qui exprimerait la loi rigoureuse du phénomène, laquelle, dans le cas actuel, se présente développée en série convergente suivant les puissances ascendantes de la fraction

<sup>(\*)</sup> Méthodes mathématiques et expérimentales pour discerner les mélanges et les combinaisons chimiques, etc. Mémoires de l'Institut, tome XV, page 93.

numérique e. Géométriquement, cela revient à dire que, dans toute l'étendue des valeurs de e où les expériences ont pu être faites, la courbe véritable qui aurait les e pour abscisses, et les [a] pour ordonnées, ne s'écarte pas sensiblement de la ligne droite, qui lui est tangente au point où e est nul. Heureusement, le caractère curviligne de ces relations est devenu beaucoup plus sensible, dans des expériences faites sur les combinaisons ternaires qui s'opèrent entre l'acide tartrique, l'acide borique et l'eau. Car, pour tous les systèmes pareils, lorsque l'on a fait varier les proportions d'un seul de leurs éléments constitutifs, en maintenant fixe le rapport des deux autres, ce qui les constitue en un système de composition constante, la courbe construite des e et des [a] s'est trouvée être, aussi exactement que possible, une hyperbole équilatère. L'analogie faisait donc présumer que cette forme hyperbolique s'adapterait également, comme représentation générale, aux solutions aqueuses d'acide tartrique, en s'y particularisant de manière que la portion observable de la courbe s'y trouverait excessivement peu dissérer de sa tangente initiale A + Be. C'est, en effet, ce qui s'est complétement vérifié par les nombres que les observations fournissaient (\*). Mais, quoique leur aptitude à cette transformation fût théoriquement fort importante à constater, pour y manifester le véritable caractère de la loi physique, il n'y aurait aucune utilité pratique à la leur appliquer habituellement, parce que, dans les amplitudes des valeurs de e que l'on peut réaliser par l'expérience, on ne découvre aucune dissérence appréciable entre les ordonnées de l'hyperbole, et celles de la droite qui lui est tangente; de

<sup>(\*)</sup> Sur l'emploi de la lumière polarisée pour étudier diverses questions de mécanique chimique. Aunales de Chimie et de Physique, 3e série, tome X, page 389, § 52. Pour le cas général des combinaisons ternaires, voy ez le tome XI, page 82, section IV.

sorte qu'il est beaucoup plus simple, et tout aussi sûr, de s'en tenir à celle-ci.

3. Pour les solutions aqueuses d'acide tartrique, en prenant le décimètre comme unité de longueur, la valeur du coefficient constant B relative aux rayons rouges, s'est trouvée être fort approximativement (\*)

$$B = + 14^{\circ}, 3154$$
 d'où  $\log B = 1, 1558040$ .

Les valeurs du coefficient variable A, relatives au même rayon, et à la même unité de longueur, ont été conclues d'un grand nombre d'expériences faites à des températures diverses, entre +6 et +26 degrés centésimaux. Ces résultats interposés ont fourni la table suivante:

7 2,0 8 1,8 9 1,7 10 1,5	+ 0,17660 0,16964 0,16309 0,15694 0,15107
13 1,1	0,14556
14 1,0	0,14033
15 0,8	0,13543
16 0,7	0,13666
17 0,6	0,12625
18 0,5	0,12625
19 0,3	0,12203
20 0,2	0,11802
21 0,1	0,11419
22 - 0,0	0,11055
23 + 0,0	0,1055
24 0,1	0,10608
25 0,2	0,10608

<sup>(\*)</sup> Les rayons rouges ici désignés, sont ceux qui constituent presque entiè-

Lorsque l'on aura une solution tartrique dont le dosage sera donné, si l'on veut connaître la déviation qu'elle imprimera au rayon rouge, à une température assignée, à travers un tube de la longueur l, on calculera d'abord la valeur numérique actuelle de  $[\alpha]$  par la formule

$$[\alpha] = A + Be;$$

après quoi on en déduira la déviation demandée α par l'expression générale

(2) 
$$\alpha = [\alpha] / \epsilon \delta = (A + Be) / \epsilon \delta.$$

Si le dosage de la solution n'était pas connu, on le déduirait de la densité d'après une relation que l'expérience fait connaître, et que j'ai exposée au tome XV des Mémoires de l'Académie des Sciences, pages 123 et suivantes. Soient x l'excès de la densité apparente d' sur l'unité, exprimée en millièmes; et y la proportion  $\varepsilon$  de l'acide dans l'unité de poids, exprimée en centièmes; cela supposera:

$$x = 1000 (\delta - 1)$$
 ou  $\delta = 1 + \frac{x}{1000}$ ,  $y = 100 \epsilon$  ou  $\epsilon = \frac{1}{100} \dot{y}$ .

Ceci convenu, les deux indéterminées auxiliaires x et y sont liées l'une à l'autre par l'équation de condition

$$(3) xy = ay + bx,$$

où les coefficients a et b ont les valeurs numériques suivantes, applicables entre les températures de 13 et 26 degrés :

$$a = -1586,985$$
  $\log a = 3,2005729 -$   
 $b = +349,287$   $\log b = 2,5431824$ 

Cette relation a été vérifiée par un grand nombre d'expé-

rement, quoique non pas entièrement, la lumière transmise à travers les verres rouges colorés par le protoxyde de cuivre. Pour le verre dont j'ai fait constamment usage, et auquel les nombres ici énoncés se rapportent, le rouge transmis tombe entre les raies B et C de Fraunhoser, à une distance de la raie la plus réfrangible C, à peu près égale aux ; de leur intervalle commun. Quant aux détails de cette détermination, voyez Mémoire sur les phénomènes rotatoires opérés dans le cristal de roche. Mémoires de l'Académie des Sciences, tome XX, page 233.

riences faites entre les températures ici assignées; et l'on pourrait déterminer de la même manière les variations que les coefficients a et b éprouvent hors de ces limites. D'après le mode par lequel on les a obtenus, la valeur de d qui entre dans l'expression empirique de e, représente la densité apparente de la solution tartrique, observée dans le verre. Mais, quand on calcule la déviation a par la formule a, il faut employer pour a la densité a vraie, et actuelle de la solution a.

4. D'après les nombres que je viens de rapporter, on voit que, dans les solutions aqueuses d'acide tartrique, le coefficient constant B a une valeur fort notable, laquelle est toujours beaucoup plus grande que celle du coefficient A, à toutes les températures où les observations peuvent habituellement s'effectuer.

La réunion de ces deux circonstances fait que, pour chaque état donné de la température, les déviations des divers rayons simples ont entre elles des rapports de grandeur variables avec les proportions du dissolvant. Par suite, quand ces proportions changent, les plans de polarisation des rayons qui composent le faisceau de lumière transmise, se trouvent dispersés suivant des lois continuellement différentes, dont la variation se manifeste dans les teintes des deux images O, E, données par le prisme analyseur, lorsque l'on promène sa section principale dans l'amplitude angulaire, qu'occupent ces plans dispersés. Voilà ce qui donne un aspect tout spécial aux teintes des images O, E, que présentent les solutions aqueuses d'acide tartrique, et même, en général, celles où cet acide n'est pas combiné avec des bases fixes, contenues dans ses dissolvants.

<sup>(\*)</sup> On a omis, par inadvertance, de faire cette distinction dans les Notes sur le Mémoire de M. Pasteur, insérées au cahier précédent. Mais la différence de ces deux valeurs de & y était trop petite pour avoir une influence appréciable sur les résultats. C'est ce qui arrive le plus ordinairement, quoique la distinction soit théoriquement nécessaire.

5. Pour développer les conséquences de ce fait, et en spécifier les caractères, je suppose que, dans le faisceau de lumière polarisé, transmis par une solution pareille à une température fixe, on considère spécialement deux rayons simples de réfrangibilité dissérente, dont je désignerai les éléments propres par les indices insérieurs, et 2. On aura, pour chacun d'eux, les pouvoirs rotatoires absolus:

$$[\alpha]_1 = A_1 + B_1 e, \qquad [\alpha]_2 = A_2 + B_2 e;$$

et, par suite, leurs déviations propres seront

$$\alpha_1 = l \epsilon \delta (A_1 + B_1 e), \qquad \alpha_2 = l \epsilon \delta (A_2 + B_2 e),$$

où l'on a toujours la relation générale

$$e + \varepsilon = 1$$
.

De là, on tire

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{A_2 + B_2 e}{A_1 + B_1 e}.$$

Puisque l'on suppose la température fixe,  $A_1$  et  $A_2$  seront constants, quel que soit e. Les coefficients  $B_1$ ,  $B_2$  resteront aussi constants par leur nature. e sera donc seul variable dans le second membre. Cela sussir pour donner au rapport  $\frac{\alpha_2}{\alpha_1}$  des valeurs numériquement dissérentes, selon les proportions e du dissolvant.

Au lieu du rapport des déviations, prenons leur dissérence; nous aurons

$$\alpha_2 - \alpha_1 = l \varepsilon \delta [A_2 - A_1 + (B_2 - B_1) e].$$

Nommons E une proportion du dissolvant, telle que le facteur compris entre les parenthèses devienne nul; cette condition donnera

$$\mathbf{E} = -\frac{(\mathbf{A}_2 - \mathbf{A}_1)}{\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_1}.$$

Toutes les valeurs de e sont comprises entre o et +1: la première limite ayant lieu quand la substance active est observée à l'état d'isolement, auquel cas  $\varepsilon = 1$ ; la deuxième, quand le poids de cette substance est nul, ce qui rend  $\varepsilon$  pareillement nul, et anéantit toutes les déviations  $\alpha$ . D'après,

cette remarque, la valeur de E ne pourra être physiquement réalisée que si  $A_2 - A_1$  et  $B_2 - B_1$  sont de signe contraire. Quand cette condition se trouvera remplie, on pourra faire généralement

 $e = E + x = -\frac{(A_2 - A_1)}{B_2 - B_1} + x,$ 

x désignant une nouvelle indéterminée, qui répondra à une proportion du dissolvant plus grande que E quand elle sera positive, et moindre quand elle sera négative. Cette nouvelle expression de e, substituée dans  $\alpha_1 - \alpha_1$ , donne

$$\alpha_2 - \alpha_1 = l \epsilon \delta (B_2 - B_1) x.$$

Alors le signe de  $\alpha_1 - \alpha_1$  dépendra de celui de x, et deviendra nul avec cette variable. C'est-à-dire que, pour la proportion E du dissolvant qui rend x nul, les deux déviations  $\alpha_1$ ,  $\alpha_1$  seront égales; mais, pour des proportions plus grandes ou moindres, elles différeront l'une de l'autre en sens opposés. Toutes ces particularités s'observent, en effet, dans les solutions aqueuses d'acide tartrique, et elles y sont même très-manifestes (\*).

6. Des particularités analogues se produisent à des degrés divers dans beaucoup d'autres solutions de nature différente. Mais elles y sont ordinairement moins marquées, parfois à peine saisissables, d'autres fois enfin tout à fait nulles, et alors les plans de polarisation de la lumière transmise paraissent toujours dispersés suivant une même loi constante, quelles que soient les proportions du dissolvant. Pour rassembler tous ces cas sous un même point de vue, et spécifier leurs conditions numériques propres, il faut attribuer aux pouvoirs rotatoires [a], l'expression hyperbolique générale que, jusqu'ici, l'expérience présente toujours comme suffisant à les représenter, lorsqu'une substance active quelconque est dissoute seule dans

<sup>(\*)</sup> On peut en voir une discussion détaillée dans le Mémoire cité plus haut, ayant pour titre: Méthodes mathématiques et expérimentales, etc. Mémoires de l'Académie des Sciences, tome XVI, pages 229 et suivantes.

un milieu inactif, sans en être chimiquement décomposée.

Soit e la proportion actuelle du dissolvant dans l'unité de poids; et considérons une série de solutions faites avec diverses valeurs de e, à une méme température. Pour toutes ces solutions, l'expression hyperbolique des valeurs de  $[\alpha]$  est

$$[\alpha] = A + \frac{Be}{1 + Ce},$$

- A, B, C désignant trois coefficients constants pour toutes les solutions de la série. L'hyperbole que cette équation représente, n'est peut-être encore qu'osculatrice au lieu géométrique véritable des [α] et des e; mais du moins, dans aucun cas jusqu'à présent étudié, la distinction de ces deux formes n'a été appréciable.
- 7. Lorsque le coefficient C se trouve être une fraction très-petite, sa multiplication par e, qui est aussi essentiellement une fraction, donne un produit Ce, qui est encore d'un ordre moindre. Alors, la partie hyperbolique de [α] peut se développer en une série convergente, ordonnée suivant les puissances ascendantes de e. Donc, si C est assez petit pour que les termes du développement qui en dépendent ne soient pas appréciables aux mesures optiques, la portion observable de l'hyperbole se confond sensiblement avec sa tangente initiale A + Be. C'est ce qui arrive dans les solutions aqueuses d'acide tartrique, pour lesquelles C = + 0,069225 (\*). Voilà ce qui a permis d'y présenter la loi de variabilité de la dispersion, comme nous l'avons fait.
  - 8. Mais, lorsque le coefficient C n'est pas assez petit pour que le développement de  $[\alpha]$ , suivant les puissances de e, puisse être immédiatement effectué en une série convergente, dont le premier terme suffise, le même mode de discussion servira encore, en l'appliquant à des tangentes de l'hyperbole, distantes de l'origine des e.

<sup>(\*)</sup> Annales de Chimic et de Physique, 3e série, tome X, page 393, § 55.

En esset, ce cas général étant supposé, soit  $e_0$  une certaine proportion du dissolvant, pour laquelle la valeur du pouvoir rotatoire ait été mesurée par l'expérience; et représentons-la par  $[\alpha]_0$ . Ces éléments devront satisfaire à la relation hyperbolique propre à la température constante où l'on opère. On devra donc avoir

$$[\alpha]_0 = A + \frac{Be_0}{1 + Ce_0}.$$

Cette équation particulière étant soustraite de la générale, on en tirera, après quelques réductions faciles,

(2) 
$$[\alpha] = [\alpha]_0 + \frac{B(e - e_0)}{(1 + Ce)(1 + Ce_0)}.$$

Maintenant, parmi les expériences faites à la même température, mais avec des valeurs de e autres que  $e_o$ , prenons toutes celles dans lesquelles la différence  $e-e_o$  sera si petite, que les valeurs correspondantes de  $[\alpha]$  puissent se calculer avec une suffisante exactitude, en tenant seulement compte de sa première puissance. L'expression générale (2), restreinte à ces limites d'application, pourra ainsi être réduite à cette forme d'évaluation plus simple,

(3) 
$$[\alpha] = [\alpha]_o + \frac{B(e - e_o)}{(1 + Ce_o)^2};$$

ct en faisant, par abréviation,

$$[\alpha]_o - \frac{Be_o}{(1 + Ce_o)^2} = A_o, \qquad \frac{B}{(1 + Ce_o)^2} = B_o,$$

elle deviendra

$$[\alpha] = A_o + B_o e.$$

Elle sera donc analogue à celle que nous avons employée pour les solutions aqueuses d'acide tartrique dans le § 5; et, si le coessicient B<sub>0</sub> ne se trouve pas être nul ou insensible, le même raisonnement dont nous avons fait alors usage

montrera que le mode suivant lequel les plans de polarisation sont dispersés par les solutions que l'on considère, variera avec la proportion e du dissolvant.

Mais la présence du produit Ceo, dans les coefficients de l'équation (3), en rendra l'application variable, selon la valeur spéciale de  $e_{\rm o}$ , pour laquelle on les aura calculés. Géométriquement, cela signifie qu'en vertu de la présence de ce terme, l'équation (3), considérée dans son acception indésinie, représente la tangente locale de l'hyperbole, pour le point de cette courbe où e a la valeur  $e_0$ ; de sorte qu'elle change sensiblement de direction quand le point de tangence change; et ne peut être substituée, pour les applications, à la courbe même, que dans une très-petite étendue de variation des e autour des  $e_0$ . Ces restrictions cessent quand le coefficient C est nul, ou seulement assez petit pour que le produit Ceo puisse être toujours négligé dans les termes qui ont déjà e pour facteur. En esset, ceci étant admis, le coefficient Bo de l'équation (3) se réduit immédiatement à la constante B. Pareillement, le coefficient Ao se réduit à  $[\alpha]_0$ — $Be_0$ , qui se trouve équivaloir à la constante A dans la même circonstance. L'équation (3) devient donc alors

$$[\alpha] = A + Be.$$

Elle exprime encore une tangente de l'hyperbole; mais les coefficients A et B de cette tangente, ne contenant plus aucune valeur spéciale de e qui particularise son point d'application, elle se trouve être sensiblement la même dans toute l'étendue de variabilité que e peut recevoir. C'est-à-dire que la branche d'hyperbole qui peut être réalisée par l'expérience, devient si peu courbe, qu'elle se confond avec sa tangente rectiligne dans toute l'étendue des observations possibles. Tel est le caractère que les solutions aqueuses d'acide tartrique nous ont présenté.

9. Enfin l'expérience a fait connaître aussi un très-grand nombre de cas, dans lesquels la relation hyperbolique géné-

rale que nous avons notée (1), éprouve une réduction encore plus complète. Cela arrive quand la substance active et le dissolvant sont tels, que le coefficient B soit toujours nul ou insensible comparativement aux valeurs du coefficient A, entre les limites de températures où les solutions peuvent être observées. Dans de tels cas, le pouvoir rotatoire  $[\alpha]$  se trouve être uniquement exprimé par la constante A. Transportant donc ici le raisonnemeat du  $\S 5$ , si l'on considère deux rayons de réfrangibilités définies, et diverses, dont les déviations propres soient  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , on en déduira généralement

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{A_2}{A_1}$$
, et  $\alpha_2 - \alpha_1 = l \epsilon \delta (A_2 - A_1)$ .

Quand les observations seront faites à une température constante, les coefficients  $A_1$ ,  $A_2$  conserveront des valeurs invariables pour chacun des rayons considérés. Ainsi le rapport des déviations  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  restera constant; et leur différence sera toujours de même signe, quelle que soit la proportion du dissolvant. Alors les plans de polarisation de la lumière transmise se trouveront toujours dispersés suivant une même loi, dans toutes les solutions de même nature et de dosage divers, que l'on aura comparées.

10. Ce cas simple se réalise très-approximativement pour le plus grand nombre des substances actives, dissoutes dans des liquides neutres, comme l'eau et l'alcool. Il offre, en outre, cette particularité remarquable, que la loi constante de la dispersion y est toujours presque identiquement la même, et semblable à celle qui s'observe dans le cristal de roche perpendiculaire à l'axe; à tel point, que les variations, qui cependant y existent, ne peuvent être reconnues, et surtout mesurées, qu'au moyen d'artifices spéciaux, fondés sur le soupçon présumable de la non-identité absolue. J'exposerai ces artifices dans un Mémoire qui suivra celui-ci, et j'en ferai les applications qui seront nécessaires pour établir la généralité du fait physique. Au reste,

les conséquences pratiques de cette extension ne sauraient intéresser que la physique spéculative. Car les expérimentateurs qui n'emploieraient pas des moyens d'observation extrêmement précis, ne verraient sans doute presque jamais que le cas simple de B nul, et d'une loi de dispersion commune, lequel a été, par cela même, le premier reconnu. On a un exemple tout à fait analogue dans la variabilité de la dilatation des gaz, qui est un phénomène de mécanique physique d'une très-grande importance, sans être pratiquement usuel.

11. La plupart des substances pour lesquelles le coefficient B est insensible, ou à peine sensible, offrent, en outre, cette particularité, que le coefficient A y varie trèspeu avec la température, du moins entre les limites de l'échelle thermométrique où l'on a le plus souvent l'occasion de les observer. Quand cette circonstance se trouve réunie avec une valeur de B presque nulle, le pouvoir rotatoire absolu [a] semble tout à fait invariable, quelle que soit la proportion du dissolvant. Mais ce n'est jamais là qu'une approximation qui suffit, au plus, pour des observations courantes. Car on connaît aujourd'hui plusieurs substances dont le coefficient A varie dans des proportions énormes avec la température, quoique la valeur de leur coefficient B soit nulle, ou à peine appréciable. Alors leur pouvoir absolu [α] se montre constant à chaque température, quelle que soit la quantité relative du dissolvant; mais à des températures différentes, il change de grandeur et quelquesois de sens. En résumé, pour opérer avec méthode, il faut toujours avoir en vue l'expression hyperbolique générale du pouvoir rotatoire absolu [α]. Mais il faut se laisser guider vers elle par les expériences mêmes, et ne l'employer sous sa forme complète qu'autant qu'elles prouvent la nécessité d'y recourir. Voici l'ordre d'opération qui me paraît le plus direct et le plus sûr à suivre pour arriver à reconnaître celle de ses formes particulières, qui est indispensable et suffisante, dans chaque cas donné.

12. Je suppose que l'on veuille déterminer le pouvoir rotatoire absolu  $[\alpha]$  d'une substance active, qui n'a pas encore été étudiée optiquement. Si elle est naturellement liquide à la température ordinaire, la valeur de  $[\alpha]$  s'obtient par une expérience immédiate. On mesure la déviation  $\alpha$  que le liquide, à une certaine température, et ayant la densité  $\partial$ , imprime, à travers l'épaisseur l, au plan de polarisation d'un rayon de réfrangibilité définie, que je supposerai être le rayon rouge. Cela fait, on prend la relation fondamentale

$$\alpha = l \epsilon \delta [\alpha],$$

dans laquelle  $\delta$  désigne la densité actuelle du système matériel observé, et  $\varepsilon$  la proportion de la substance active qui s'y trouve contenue dans l'unité de poids (\*). Ce système étant ici la substance même,  $\varepsilon$  est 1; et tous les autres éléments de l'égalité se trouvant connus, excepté  $[\alpha]$ , on en tire celui-ci par la condition d'y satisfaire.

13. Mais ce cas simple est de beaucoup le plus rare. En général, la substance active n'est optiquement observable aux températures ordinaires, qu'à l'état de solution dans un liquide. Pour ne pas compliquer les résultats, on choisit ce dissolvant tel, qu'il soit inactif par lui-même. Ici le système mixte peut présenter deux états physiques, dont la distinction est fort essentielle, quoiqu'on ne l'ait pas d'abord soupçonnée. Il peut arriver que les molécules de la substance active ne fassent que se disséminer parmi les molécules du dissolvant, comme dans un espace libre, saus contracter avec elles d'union sensible. Alors le pouvoir rotatoire [α], d'après sa définition même, doit se montrer constant à une même température, quelle que soit la proportion

<sup>(\*)</sup> Pour la démonstration de cette formule, voy ez ci-dessus page 220, § 2.

du dissolvant. Il peut arriver, au contraire, que les molécules de la substance active, sans être chimiquement décomposées, s'unissent à celles du dissolvant de manière à former avec elles des systèmes nouveaux, ayant un pouvoir rotatoire propre, dépendant des quantités pondérales des deux substances qui se trouvent simultanément comprises dans leur sphère d'activité mutuelle. Alors le pouvoir rotatoire  $[\alpha]$  de la substance active, calculé d'après sa proportion pondérale, devra se montrer variable à une même température à mesure que la proportion du dissolvant est changée. Ainsi, par une réciprocité d'application légitime, la constance ou la variabilité du pouvoir rotatoire  $[\alpha]$ , à une même température, dans de telles circonstances, fera connaître si les éléments hétérogènes du liquide mixte y sont à l'état de simple mélange, ou à l'état de combinaison.

14. Cette alternative se décide par un même mode d'expérimentation. La substance active et le dissolvant étant donnés, on en forme des solutions de dosages divers, dont les proportions et les densités propres se déterminent exactement à la balance (\*). On observe les déviations  $\alpha$ , que chacune d'elles imprime au plan de polarisation du rayon rouge à une température commune, à travers des épaisseurs l, diverses ou égales, mais soigneusement mesurées. Alors, prenant la relation fondamentale

$$\alpha = le\delta[\alpha],$$

tout y est connu excepté [a], de sorte qu'on peut l'en déduire. Si sa valeur conclue ainsi de toutes les solutions se

<sup>(\*)</sup> Quand on possède une grande quantité de la substance que l'on veut étudier, on en forme autant de solutions diverses que l'on veut réaliser de dosages différents. Mais, quand on n'en a qu'une quantité restreiute, on en forme une première solution où la dose du dissolvant est la moindre possible; et, après l'avoir observée, on en déduit une deuxième, puis une troisième, une quatrième, et ainsi de suite, par voie de dilution. On peut voir plusieurs exemples de cette manière d'opérer, dans le cahier précèdent de ces Annales, tome XXVIII. (Note sur le Mémoire de M. Pasteur, page 99.)

trouve toujours la même, dans les étroites limites de variabilité que les accidents des expériences comportent, l'évidence de sa constance en résulte. Si, au contraire, les valeurs de [a] tirées des solutions diverses, présentent des différences trop grandes et trop régulières pour que l'on puisse légitimement les attribuer aux erreurs des observations, cet élément sera reconnu variable, avec les proportions du dissolvant; et il ne restera plus qu'à déterminer la loi physique de sa variabilité.

Le moyen le plus simple, comme aussi le plus sûr, de la découvrir, je dirai même d'en constater la réalité, c'est d'appliquer d'abord à cette recherche les épreuves graphiques. On construira le lieu géométrique des e et des  $\lceil \alpha \rceil$ , en coordonnées rectangulaires, pour toutes les solutions que l'on a observées, en prenant, je suppose, les e pour abscisses, les [a] pour ordonnées. Dans le cas de [a] constant que nous considérions tout à l'heure, le lieu obtenu sera une ligne droite parallèle à l'axe des e. Dans le cas de [a] variable, ce sera, généralement parlant, une ligne courbe, dont la forme décèlera le mode de variabilité de cet élément. Mais, pour l'ordinaire, entre les limites d'amplitude que l'on peut donner physiquement aux valeurs de e, la courbure de cette ligne paraîtra si faible, qu'elle semblera se confondre avec une droite qu'il faudra concevoir comme lui étant tangente. S'il en est ainsi, la relation physique des e et des [α] pourra être représentée numériquement par l'expression linéaire

$$[\alpha] = A + Be,$$

A et B désignant deux coefficients constants, dont on déterminera les valeurs par la condition que l'expression satisfasse à deux observations des plus sûres, qu'il conviendra de choisir parmi les valeurs extrêmes de [a] que l'on aura observées; à moins qu'on ne les remplace par les données mêmes que fournit la construction graphique, ce qui pourra bien n'être pas moins exact. Mais, si le lieu géométrique des e et des [a] se montrait sensiblement courbe, la forme linéaire de l'expression précédente ne pourrait plus représenter qu'une tangente locale; et en déterminant ses coefficients A, B, par différents couples d'observations, on trouverait que leurs valeurs varient d'un couple à un autre. Il faudra donc alors donner aux  $[\alpha]$  une expression analytique plus générale qui se rapproche davantage du lieu géométrique réel. Cette nécessité s'est déjà fait sentir dans des recherches de ce genre, mais on ne l'a rencontrée que pour des systèmes à réactions ternaires. Toutefois, dans ces cas mêmes, le lieu construit, des e et des  $[\alpha]$ , s'est montré si peu courbe, que, dans toute l'amplitude des valeurs de e réalisables par l'expérience, on a pu le représenter avec une exactitude équivalente aux observations mêmes, par la relation hyperbolique

$$[\alpha] = A + \frac{Be}{1 + Ce},$$

dont les coefficients constants A, B, C se déterminent par trois observations correspondantes à des valeurs de e distantes entre elles. Cette dernière forme comprend ainsi toutes les observations faites jusqu'à ce jour; et, par les restrictions que ces coefficients peuvent subir, elle se plie à toutes les particularités qu'elles ont présentées.

15. Dans ce qui précède, nous avons admis que toutes les solutions comparées étaient observées à une même température fixe. Quand la forme des  $[\alpha]$  sera connue par cette épreuve, on devra la réitérer sur les mêmes solutions, mais pour d'autres températures communes, embrassant toute l'amplitude de variations thermométriques à laquelle on veut pouvoir étendre les valeurs de  $[\alpha]$ . Cela n'a été effectué, jusqu'ici, que sur des liquides simples, ou sur des solutions binaires comme celles de l'acide tartrique dans l'eau, pour lesquelles la relation linéaire A + Be s'est

trouvée suffisante. Dans cés épreuves, le seul coefficient A s'est montré variable, B restant constant; comme si la droite qui représente le lieu des [a] ne faisait que se transporter parallèlement à elle-même pour s'appliquer aux températures diverses. Que ce soit là un fait particulier, ou une condition générale du phénomène, c'est ce que les expériences ultérieures décideront.

- 16. Enfin, quand ces opérations auront été effectuées avec un dissolvant d'une certaine nature, si la substance active que l'on étudie en admet d'autres, qui soient de même optiquement inactifs, et qui ne la décomposent pas, il y aura un grand intérêt à renouveler, avec ceux-ci, la même série d'épreuves. Car on y trouvera le double avantage de manifester ainsi la spécialité des affections de la substance active pour ces dissolvants divers; et d'assurer, ou d'étendre les lois de variabilité des pouvoirs rotatoires, en multipliant les séries de phénomènes qui doivent les manifester.
- 17. Ces généralités me paraissent montrer clairement ce qu'il y a de certain, et ce qu'il y a d'approximatif, dans les formes théoriques sous lesquelles on exprime les pouvoirs rotatoires moléculaires. J'arrive maintenant aux faits qui font l'objet du présent Mémoire. Le résumé qui précède m'a paru être un préliminaire indispensable pour les rendre intelligibles à la généralité des lecteurs.

(La suite au cahier prochain.)

## MÉMOIRE SUR L'ACIDE NITRIQUE ANIINDRE;

PAR M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Doyen de la Faculté des Sciences de Besançon.

L'histoire de l'acide nitrique et l'étude de ses propriétés se trouvent au complet dans tous les Traités de chimie. Il serait inutile d'en parler aujourd'hui aux lecteurs des Annales. Ils savent que la plupart des efforts tentés dans le but d'isoler le principe actif de l'eau-forte, ont porté sur cet agent lui-même, qu'on a essayé de concentrer de plus en plus en lui appliquant des procédés déjà connus dans la science. Ils se rappellent sans doute les belles expériences de M. Pelouze, au moyen desquelles on obtient maintenant avec facilité l'acide nitrique monohydraté aussi pur qu'il puisse se produire : car chacun a pu observer que l'acide monohydraté le plus pur se décompose spontanément jusqu'à ce que la partie restée intacte renserme une proportion d'eau plus forte que celle de la masse primitive. • On a donc désespéré jusqu'ici de le dépouiller entièrement de son dernier équivalent d'eau, en le mettant en contact avec les substances hygrométriques les plus actives; ce qui revient à dire que l'acide nitrique doit être considéré comme plus avide d'eau que l'acide phosphorique, par exemple. Cette assertion ne me semble pas encore démontrée. J'aurais beaucoup désiré pouvoir dire ce qui en est réellement. Mais l'acide phosphorique pur est beaucoup plus difficile à obtenir qu'on ne le croit généralement. Par la combustion du phosphore dans l'air sec, au moyen de l'appareil Delalande par exemple, l'acide recueilli est toujours souillé de phosphore ou d'acide phosphoreux. J'ai constaté que les plus beaux produits du commerce, ceux que j'ai fabriqués moi-même avec le plus grand soin, n'en sont pas exempts. Il faudra donc avoir recours à une méthode plus sûre. Je me propose, pour arriver à mon but, de décomposer par le feu, au besoin dans un courant de chlore, un phosphate métallique convenablement choisi. Les observations que j'ai faites sur la manière dont l'acide nitrique anhydre se comporte sous l'influence de la chaleur, me font espérer qu'on pourra l'obtenir par la réaction de l'acide nitrique le plus concentré sur l'acide phosphorique rigoureusement pur.

Si l'existence de l'acide nitrique dépouillé d'eau n'avait pas été considérée, par presque tous les chimistes, comme tout à fait improbable, bien certainement l'on aurait eu la pensée de le dégager, par quelque réaction connue, de l'un des sels anhydres qu'il forme en se combinant avec les métaux. Des recherches étrangères au sujet de ce Mémoire me conduisirent à soupçonner qu'on pourrait arriver ainsi à un résultat intéressant : naturellement, je choisis l'un des nitrates dont la parfaite dessiccation s'obtînt avec la facilité la plus grande, sans risquer sa décomposition, même partielle. Le nitrate d'argent ne contient pas d'eau de cristallisation: quand il contient un petit excès d'acide, ce qu'il est bien difficile d'éviter, il le perd entièrement à la température de 128 degrés. A 380 degrés, le nitrate d'argent n'éprouve aucune altération, s'il est pur: s'il est mêlé à du nitrate de cuivre, la décomposition des deux sels commence bien avant cette température, et l'on obtient une poudre insoluble contenant tout le cuivre et une proportion notable d'argent à l'état d'oxyde. Du moins il semble qu'il en soit ainsi, car le tout se dissout dans l'acide nitrique sans dégagement de gaz. Ce fait est en contradiction avec les propriétés connues de l'oxyde d'argent.

Le chlore paraît sans action sensible sur le nitrate d'argent à la température ordinaire (8 à 18 degrés). Un flacon plein de chlore sec, et contenant du nitrate d'argent, ne s'était pas coloré sensiblement au bout de huit jours, et le sel métallique ne semblait avoir éprouvé aucune altération.

-Mais, si l'on porte sa température à 95 degrés pendant quelques instants, une vapeur d'un rouge intense se développe et continue à se former, alors même qu'on a cessé de chausser. Je me suis assuré que l'un des produits de cette réaction est l'acide nitrique anhydre, que ce corps est entièrement détruit à 95 degrés, mais que sa production a lieu à une température inférieure (50 ou 60 degrés), lorsque la décomposition du nitrate d'argent, sous l'influence du chlore, a été préalablement déterminée par une première application de la chaleur.

Il ne reste plus qu'à disposer un appareil qui permette de se procurer l'acide nitrique avec quelque facilité et en quantité suffisante pour qu'on puisse l'étudier. Cette opération, telle que je l'effectue, est une des plus délicates de la chimie. On le comprendra facilement : 1º le corps que l'on recherche n'existe déjà plus à une température à peine supérieure à celle qui est nécessaire pour le former; 2° sa production se fait avec une très-grande lenteur et il possède une très-grande tension, de sorte que si l'on emploie un excès de chlore dans sa préparation, le gaz emporte presque toute la vapeur d'acide; 3° par suite même de la facilité avec laquelle il se décompose, l'acide nitrique est toujours accompagné d'un acide liquide qui en dissout beaucoup et dont, par conséquent, il doit être séparé aussitôt qu'il est condensé; 4° enfin, l'acide nitrique attaque le caoutchouc avec une telle énergie, qu'une ligature, si on l'employait, ne pourrait subsister pendant une heure. Il faut donc que toutes les pièces de l'appareil soient en verre et unies entre elles par des soudures à la lampe. Pour résoudre toutes ces difficultés, je me suis arrêté aux dispositions suivantes, à l'aide desquelles j'ai obtenu des résultats constants.

Le chlore est contenu dans un grand ballon B en verre, de col étroit, de 24 litres, fig. 1, Pl. III; il en sera chassé par l'acide sulfurique du flacon A. Les tubes C servent à la puri-

-fication et à une nouvelle dessiccation du chlore. Le tube (en U) D contient le nitrate d'argent sec et plonge dans un vase E, plein d'eau recouverte de quelques millimètres d'huile, pour éviter l'évaporation, et chauffée au moyen d'une lampe à alcool munie d'un réservoir à niveau constant G. Un second tube (en U) H fait suite au premier; il est plongé dans un mélange réfrigérant et sert de condenseur : il est muni, à sa partie la plus déclive, d'un réservoir I, dans lequel se rendront les produits liquides de l'opération. Un troisième tube J, recourbé deux fois, amène les gaz non condensés dans l'appareil de Liebig K, plein d'acide sulfurique, et de là ces gaz se rendent dans une petite cuve dont l'eau devra être alcalisée pour retenir le chlore. Il faut bien remarquer que les tubes (en U) D et H, ainsi que le tube recourbé J, doivent être unis entre eux par des soudures.

Il est nécessaire que j'entre dans quelques détails sur la manière de faire fonctionner cet appareil: ils ne sont utiles qu'aux personnes qui voudront répéter cette expérience; mais je crois qu'ils leur sont nécessaires, s'ils veulent éviter les nombreux mécomptes que j'ai dû subir.

Le ballon B doit être fermé avec un bouchon de liége tellement imprégné de caoutchouc fondu, que sa surface en soit parfaitement couverte. Le caoutchouc n'éprouve aucune altération de la part du chlore sec, bien qu'il soit très-rapidement attaqué par le chlore humide. Les tubes c et d plongent jusqu'au fond du ballon, et le tube e dépasse à peine la partie inférieure du bouchon. Le tube d doit être très-large. On emplit le ballon d'acide sulfurique en faisant tremper le bout extérieur de ce tube d dans un vase plein d'acide, et s'en servant comme d'un siphon que l'on amorce en aspirant l'air du ballon au moyen du tube e, après avoir bouché avec le doigt l'extrémité supérieure du tube c. Le ballon étant plein, on fait arriver par le tube e du chlore pur et sec, qui déplacera peu à peu l'acide sulfu-

rique, et forcera celui-ci à s'écouler par le tube d, le même qui a servi à l'introduire.

Les tubes (en U) C contiennent de la ponce sulfurique; mais si l'on a quelque raison de craindre la présence d'un peu d'acide chlorhydrique dans le chlore employé, on peut ajouter un troisième tube (en U) plein de chlorure de chaux bien saturé.

Pour emplir le tube (en U) de nitrate d'argent bien sec, il faut prendre quelques précautions. Le sel, ayant été purifié et dépouillé autant que possible d'acide en excès, sans toutefois le faire fondre, on l'introduit dans les deux branches de ce tube (en U) que l'on plonge dans un bain d'huile amené peu à peu jusqu'à 180 degrés, sans dépasser cette température; car le nitrate fond, d'après mes observations, à 191 degrés. En même temps on fait arriver, par l'extrémité J de l'appareil, un courant d'acide carbonique parfaitement sec et pur, lequel entraîne les dernières traces d'humidité et d'acide existant encore dans le nitrate d'argent. On se débarrasse d'ailleurs du liquide qui peut se condenser à l'extrémité ouverte du tube (en U) qui ne plonge pas dans le bain d'huile. J'ai toujours employé de 400 à 500 grammes de nitrate d'argent à la fois.

Les parties accessoires ont à peine besoin d'une description. Le vase A plein d'acide sulfurique est muni d'un siphon b, dont l'écoulement est rendu constant et se modère au moyen du tube a.

Le vase en cuivre ou en fonte E est plein d'eau recouverte d'une petite couche d'huile. Ce détail ne doit pas ètre négligé, si l'on veut diminuer la dépense d'alcool, rendre la chaleur plus constante et la surveillance de l'appareil à peu près nulle. On fait encore mieux si l'on entoure la lampe et le vase lui-même d'une rangée de briques entre lesquelles passe le tube qui sert à l'alimentation de la lampe à alcool.

Ensin, le mélange réfrigérant sait avec 1 ou 2 kilogrammes de glace et du sel marin en proportion, pourra servir pendant vingt-quatre heures sans être renouvelé, si l'on a la précaution de l'enfermer dans un double manchon en fer-blanc avec couvercle. On entoure ainsi le vase froid d'un matelas d'air qui conduit très-mal la chaleur, et l'on s'oppose au dépôt de givre sur la surface refroidie. On sait combien le givre, en se formant, dégage de chaleur.

L'acide nitrique anhydre, se disposant toujours dans le tube (en U) sur les premières portions refroidies, il est utile que ce tube soit très-large en cet endroit.

L'extrémité supérieure du tube (en U) D est forcément unie au tube f, qui amène le chlore par un tuyau de caout-chouc. Pour éviter le plus complétement possible le contact entre le caoutchouc et la vapeur d'acide nitrique, je rétrécis à la lampe l'extrémité ouverte du tube D, de manière à ce qu'il puisse entrer dans un tube g plus large, soudé au bout du tube f par lequel arrive le chlore. Entre les deux surfaces de verre concentriques j'introduis de l'amiante bien pressé, et par-dessus le tout j'ajuste le tuyau de caout-chouc. (Voir à la fig. 2 le détail de cette partie de l'appareil.)

Lorsque toutes les pièces sont bien jointes, on fait passer le chlore avec lenteur, et l'on porte rapidement le bain d'eau à la température de 95 degrés. L'appareil se remplit d'une vapeur rouge foncée, et on laisse tomber la température jusqu'à 55 ou 60 degrés, où elle doit rester stationnaire. On se sert d'un mélange de glace et de sel qui amène à — 21 degrés la température du condenseur, quoique le dépôt d'acide puisse se faire à une température supérieure. Ainsi, lorsque le dégagement d'acide est abondant, je l'ai vu cristalliser sur toutes les parties du condenseur qui ne plongent pas encore dans le mélange réfrigérant, quoiqu'elles fussent à 70 ou 80 degrés, comme l'air ambiant. Mais en refroidissant bien, on évite la perte par les gaz qui traversent l'appareil.

On règle l'écoulement de l'acide sulfurique qui déplace le chlore, de manière à ce que la dépense soit de 21it,5 par vingt-quatre heures. On règle la hauteur de la mèche dans la lampe à alcool, pour que la chaleur se tienne entre 50 et 60 degrés sans interruption, et on laisse marcher l'appareil, sans autre soin que de renouveler les matières du mélange réfrigérant. On est arrêté lorsque le condenseur est obstrué par l'acide nitrique; ce qui arrive bien avant qu'il soit rempli, à cause de l'entre-croisement des cristaux. On peut alors, en chauffant quelques points de la paroi, former un canal qui donne écoulement au gaz.

Quand l'opération marche bien, tout le chlore est absorbé, et l'on peut recueillir un volume d'oxygène sensiblement moitié du chlore dépensé. L'acide nitrique se dépose sous forme de cristaux d'une limpidité et d'une régularité parfaites, qui atteignent plus de 1 centimètre sur. chaque dimension. Par leur éclat et leur transparence, ils. sont comparables aux plus beaux cristaux de quartz. Dans ces circonstances, la quantité d'acide liquide réunie dans, · la petite boule du condenseur est presque nulle. J'ai remarqué que le dégagement d'oxygène varie avec la production du liquide acide. L'acide sulfurique qui mouille les parois du tube produit, en se combinant avec les vapeurs nitreuses, des cristallisations en feuilles de fougère. Pendant l'opération, il faut visiter et renouveler au besoin le tube de caoutchouc qui relie l'appareil de chlore au tube (en U) D, et le tube J qui relie l'appareil de condensation H au tube de Liebig K.

L'opération terminée, on détache les ligatures du tube D et du tube J, et l'on renverse l'appareil de manière à ce que le liquide du réservoir I puisse s'échapper entièrement par le tube J. On adapte ensuite au tube (en U) D un appareil fournissant de l'acide carbonique sec et pur. Toutes les vapeurs colorées sont balayées dans la position nouvelle qu'occupe l'appareil (les vapeurs contenues dans la boule I sont plus lourdes que l'acide carbonique), de manière que les gaz qui le traversent deviennent incolores. On adapte

alors, à l'extrémité du tube J, une ampoule (voyez fig. 3) pesée, terminée par une pointe essilée h, et précédée d'un petit tube en forme d'entonvoir i. Le tube J, fig. 1, doit pénétrer de quelques centimètres dans l'ouverture i de l'ampoule hi, fig. 3. L'intervalle entre les deux tubes doit être garni d'amiante foulé, et le tout recouvert d'un tuyau de caoutchouc. L'ampoule étant plongée dans un mélange réfrigérant à - 21 degrés, on fait arriver dans l'appareil, remis dans sa position primitive, un nouveau courant d'acide carbonique qui transporte très-rapidement l'acide nitrique du condenseur dans l'ampoule refroidie, où il se dépose en cristaux très-nets et très-brillants. Quand on le juge convenable, on ferme l'ampoule à l'extrémité ouverte h et au milieu de la partie rétrécie de l'entonnoir i au moyen d'un dard de chalumeau. Si cette dernière opération a été conduite avec adresse et rapidité, les vapeurs rouges qui se forment alors colorent à peine l'atmosphère de l'ampoule. De plus, comme aucune partie du verre n'a dû s'en détacher, l'augmentation de poids acquise exprime la quantité de matière qu'on y a introduite.

Comme je l'ai dit, l'acide nitrique se dépose sous la forme de très-gros et très-beaux cristaux, qui sont des prismes droits à base rhombe ou en dérivent. Les échantillons les plus volumineux représentaient des prismes à quatre pans, fig. 4, j, formant entre eux des angles de 60 et 120 degrés à peu près. Les autres, plus petits, sont des prismes à six pans, qui sont surmontés d'un solide terminé par une arête horizontale (la fig. 4, h, représente un de ces cristaux vus au microscope; la partie ombrée y paraît opaque). Cette matière n'est pas susceptible d'une détermination plus précise, puisqu'on ne peut la retirer du tube qui la contient sans la détruire immédiatement. Par la même raison, les autres propriétés physiques ne peuvent être appréciées que d'une manière incertaine. En plongeant une ampoule ouverte dans de l'eau portée successivement à des tempéra-

tures croissantes, on voit les cristaux fondre entre 29 et 30 degrés, et le liquide entrer en ébullition entre 45 et 50 degrés. En même temps l'atmosphère se colore, ce qui indique une décomposition partielle; car cette coloration persiste désormais, même lorsqu'en plongeant l'ampoule dans un mélange réfrigérant, on a condensé de nouveau l'acide nitrique sous forme de cristaux très-nets.

Les ampoules pleines d'acide nitrique se sont conservées sans altération pendant un mois dans une chambre peu éclairée, dont la température n'a jamais dépassé 8 degrés; puis, sans cause connue, les cristaux se sont liquéfiés trèsrapidement, et ont brisé avec explosion leur enveloppe. Une ampoule exposée pendant quelques heures au soleil pendant le mois d'avril, à une température de 25 degrés, n'a pas été détruite : une partie seulement de l'acide s'était liquéfiée; un peu plus tard, elle a fait explosion. Des échantillons très-purs, que M. Dumas a bien voulu mettre sous les yeux de l'Académie des Sciences, n'ont pas souffert d'un voyage de cent lieues, mais ont fait explosion après avoir été conservés pendant quelques jours dans une chambre échauffée. L'acide nitrique est donc une substance qu'il faut manier avec précaution. D'après ce que j'ai vu, je serais tenté de croire que sa décomposition est spontanée, et s'essectue avec le temps, dans quelques circonstances qu'on le mette.

L'eau se combine avec l'acide nitrique avec production de chaleur, et sans dégagement de gaz : c'est une simple dissolution qui a lieu.

L'ammoniaque sèche décompose très-rapidement l'acide nitrique; il se forme des vapeurs nitreuses et un sel blanc qui est entièrement ou presque entièrement du nitrate d'ammoniaque.

Cependant, lorsque le contact de l'acide et de l' Icali se fait avec une excessive lenteur, la production des vapeurs rouges n'a pas lieu; peut-être alors y a-t-il combinaison simple de l'ammoniaque et de l'acide nitrique anhydres.

L'analyse de l'acide nitrique ne se fait pas sans disficulté. Je le décompose, au moyen du cuivre métallique, par le procédé ordinaire légèrement modifié.

Le tube est ouvert par ses deux bouts, fig. 5, et on l'emplit de cuivre en tournure jusqu'au point l. On bat bien le cuivre avec une baguette de verre, de manière à avoir en l une surface résistante. On introduit alors avec précaution l'ampoule que l'on recouvre de cuivre fin, puis une baguette de verre renflée en m, puis enfin autour de cette baguette successivement du cuivre sin et du bicarbonate de soude. On ferme le tube avec un bouchon que traverse facilement la baguette, et qui entre gaiement dans le tube à analyse. Le tout est entouré d'un tuyau de caoutchouc conique, qui, tout en fermant hermétiquement, permettra de donner à la baguette de verre le mouvement nécessaire pour briser l'ampoule. Quand on fait le vide, la baguette tend à rentrer en vertu de l'élasticité du caoutchouc, et, si on ne la fixait, briserait l'ampoule avant le temps. Il est entendu que l'on chauffe le cuivre en tournure lp au rouge vif, et le cuivre sin en n au rouge sombre, avant de briser l'ampoule. L'opération est très-difficile à diriger : on la facilite en employant le carbonate de soude un peu humide. Il se condense un peu d'eau autour de l'ampoule, et, plus tard, l'acide nitrique, en s'y combinant, deviendra moins volatil.

Les échantillons soumis à l'analyse doivent être choisis avec le plus grand soin, observés au microscope et rejetés dès qu'ils présentent la moindre trace de liquide ou même des cristaux déformés. Sans cette précaution, on trouve toujours trop peu d'azote.

Voici mes résultats analytiques :

I. 547 milligrammes d'acide nitrique ont donné 116 centimètres cubes à 5°,2 de gaz azote humide, sous la pression de 757 millimètres. (Bar. corrigé.)

II. 879<sup>\$1</sup>,8 d'acide ont donné 187<sup>cc</sup>,5 d'azote humide à 7 degrés et 744 millimètres.

	Obse	rvé.		
		II.		Calaulá
•	1. ~			Calculé.
Azote	25,9	25,4	Az	25,9
Oxygène	74,1	74,6	O•	74,1
	100,0	100,0		100,0

III. Dans un petit entonnoir à pointe effilée et sermée, j'ai mis un petit tampon d'amiante, puis une couche d'oxyde d'argent et de l'eau. En ouvrant sur cette eau la pointe d'une ampoule contenant 356<sup>mm</sup>,3 d'acide nitrique, celui-ci s'est dissous lentement et s'est combiné avec une certaine quantité d'oxyde d'argent. En brisant la partie effilée de l'entonnoir, la solution a filtré à travers l'amiante. L'ampoule et l'entonnoir ont été soigneusement lavés, et tout le liquide obtenu, traité par l'acide chlorhydrique, ce qui a donné 935 milligrammes de chlorure d'argent.

#### D'où:

0	bservé.		Calculé.
Acide nitrique	32	Az O <sup>5</sup>	31,8
Oxyde d'argent	68	Ag O	68,2
	100		100,0

- IV. L'oxyde d'argent resté sur l'entonnoir était entièrement soluble dans l'acide nitrique faible; l'amiante, lavé à l'acide faible, puis à l'ammoniaque, n'a rien cédé à ce dernier réactif, ce qui prouve que la matière analysée ne contient pas de chlore.
- V. Une ampoule contenant 478,2 d'acide nitrique a été ouverte dans de l'eau légèrement alcalisée par l'ammoniaque. Le liquide a rempli entièrement l'ampoule. La solution, traitée par de la baryte éteinte rigoureusement pure, puis par un courant d'acide carbonique, a donné, par l'évaporation, des cristaux de nitrate de baryte octaédriques, qui,

chaussés à 170 degrés, pesaient 1136 milligrammes, et transformés en sulfate de baryte, ont donné 1016 milligrammes, nombres tout à fait concordants, dont on déduit:

. (	Observé .	Calculé.	
Acide nitrique	41,8	Az O <sup>5</sup>	41,7
Baryte	58,2	Ba O	58,3
	100,0		100,0

Tous ces résultats doivent nous faire admettre pour la composition et la capacité de saturation de la substance analysée les nombres qui conviennent à l'acide nitrique anhydre, c'est-à-dire:

Les faits consignés dans ce Mémoire ne resteront pas isolés, je l'espère; l'étude des réactions du chlore, de l'acide hypochloreux sur les sels d'argent et de mercure de la série organique, comme de la série inorganique, promet d'amener à des résultats intéressants. J'ai entrepris quelques travaux dans cette voie nouvelle; je les publierai dans peu de temps, comme continuation de ce premier Mémoire.

### RECHERCHES SUR LA POLARISATION DE LA CHALEUR;

PAR MM. F. DE LA PROVOSTAYE ET P. DESAINS.

Nous nous sommes proposé de rechercher dans ce travail si la chaleur émise par les corps solides est toujours naturelle, ou si elle peut, au contraire, se présenter avec les caractères d'une polarisation plus ou moins complète.

M. Arago a reconnu depuis longtemps que la lumière

qui sort obliquement des corps solides ou liquides incandescents est polarisée perpendiculairement au plan d'émission; mais, comme il ne paraît pas que les physiciens aient examiné jusqu'ici si l'analogie se soutient sur ce point entre les phénomènes calorifiques et lumineux, nous nous sommes occupés d'abord de combler cette lacune. Nous prenions pour source de chaleur une lame de platine maintenue au rouge par la flamme d'une lampe d'alcool à double courant. Les rayons, émis sous un angle d'environ 70 degrés avec la normale, traversaient une pile de mica formée de deux lames inclinées de 35 degrés sur l'axe du faisceau, et venaient ensuite rencontrer la pile de l'appareil de Melloni.

Dans une de nos séries d'expériences, la déviation du galvanomètre a été de 24°,5, lorsque le plan de réfraction du mica était parallèle à celui de l'émission, et seulement de 8°,3 lorsqu'il lui était perpendiculaire. Ces nombres sont les moyennes de plusieurs observations dont les extrêmes différaient à peine de quelques dixièmes; mais comme notre appareil polariscopique n'était pas un polarimètre, nous ne les considérons pas comme donnant une mesure de la proportion de chaleur polarisée.

Avec le platine platiné noir, avec le fer oxydé, la proportion de chaleur polarisée nous a paru beaucoup moindre. Enfin, pour toutes ces substances, les signes de polarisation ont disparu quand l'émission a eu lieu dans une direction à peu près normale à la surface.

Après avoir ainsi reproduit l'analogue du phénomène observé par M. Arago, nous avons cherché si, en opérant avec de la chaleur obscure, on arriverait aux mêmes résultats, ce qui n'était pas évident à priori, vu les grandes différences de qualité qui existent entre les flux de chaleur émanés des sources de températures très-différentes.

Dans une première série d'expériences, la lame de pla-

tine étant un peu au-dessous du rouge, les déviations observées dans les deux positions rectangulaires du mica ont été 11,2 et 3,5.

Dans une seconde série, la température étant notablement plus basse, et la plaque entièrement obscure, nous avons obtenu les déviations 4,5 et 1,5. Ainsi, rien n'indique que la polarisation de la chaleur émise diminue avec la température; il est donc fort probable qu'elle existe à tous les degrés de l'échelle thermométrique.

Toujours est-il qu'avec le platine platiné, substance qui polarise moins fortement que le platine métallique, mais qui émet plus de chaleur, nous avons pu obtenir des résultats fort nets à une température comprise entre 330 et 360 degrés (1).

L'existence d'une proportion plus ou moins considérable de chaleur polarisée dans les rayons émis par les corps à toute température, nous paraît un fait important pour la théorie de la chaleur. En effet, pour expliquer comment se maintient l'équilibre de température dans une enceinte, préservée de tout refroidissement extérieur, on admet en général que la chaleur qui chemine dans cette enceinte est naturelle. Ne pouvant concilier cette hypothèse avec l'existence de la polarisation par réflexion, Poisson croyait devoir, d'une part, n'admettre cette polarisation que pour la chaleur lumineuse, et, d'autre part, regarder l'équilibre comme impossible dans un espace sermé dont les parois seraient à haute température (Annales de Chimie et de Physique, 2e série, t. XXVI, p. 235, et Théorie de la chaleur, t. II, p. 25). Il nous semble que notre travail pourrait bien donner la clef des difficultés qui préoccupaient le célèbre géomètre. En esset, la chaleur envoyée par un

<sup>(1)</sup> Deux petits fragments de plomb et de zinc étaient posés sur la lame; le premier fondait, le second demeurait intact.

élément dans une direction déterminée, a été en partie réfléchie à sa surface et en partie émise. Si ces deux faisceaux, qui séparés seraient polarisés dans des plans rectangulaires, contiennent des quantités de chaleur polarisée égales, leur ensemble se comportera comme de la chaleur naturelle, et l'équilibre s'établira comme à l'ordinaire. Cette égalité entre les quantités de chaleur qu'un élément, pris dans une enceinte à température uniforme, polarisérait par réflexion et par émission, peut être admise comme une extension naturelle d'un principe établi par M. Arago dans ses recherches sur la polarisation par réfraction. Mais nous n'entrerons aujourd'hui dans aucun autre détail sur ce point, parce que nous nous proposons d'y revenir dans une communication ultérieure.

VENTS	e 10			00			<u>64</u>		:	M. E.		.:	S. Street		fori		Cort		E for		_ 7		00	_	_			Plaio en cent	5,823	4 109
- A		0		20 0 20 0		_		en a	v 5			aó :	යෙර වේෂ	9 10	0		200	2 2	Z	ż		_	j 2		_		Z C	Plaie	Cour	1.614
ÉTAT DU CSEL	A 8151.	Beau, quelg. bubges	ırd épals .	: :::	Convert	Courdert.	Tres-ausgeus	Увиков.	Beld	Convert	Courert	Couvert	Coor., broadl bunde	Courses		Coursett	Tree-numbers	Troi-nuagedx	Contact.		Веап	Веап	Confer	Tracentation	Vaborens	Courert .	Courert	. Moy.du 1"au 10	Noy duit an	Hey de 21 an 31
OMÈTE.	Kinim.	+ 3,1			# 1-			10 mg (		+ +		4.0	1	+ +	+10.8	+ 7.3		1,7		40	6'9 -	1 2.0	90- II 91 <sup>-</sup> 4	e e e e		+ 0.1	=	+ 4.4		# 1.8
THERMOMÈTR	Maxim.	#18 +	_	+ ·	+ +				e e	+	£'0 +	+ 0,4	+ 425+	4100	+10,7	+18,5	+ 4	- 4	4	0,2	<b>8</b> '0 +	+ 1.4	m = m	<i>-</i>	+	+	+ 10,48	+	+	+ -,8
JR.	HIRL																													
HEURES DU SOIR.	Therm extér.	+ 8,7			+ +		4 7,0		- e		6'0	## ;	4 E E	+11	+ 8,7	1	0 0 + 1	1	+ 0.6	0,8	4		+ 4.4		+	4.0 -	4 1,0	B.4 +		0 0
9 BEUR	Barom.	761,63	748.90	766,95	747,26	755,01	742,58	751,49	756,38	758.73	755,90	757,06	739 70	756.80	748.47	T30,81	161,88	168 88	768,82	767 19	765,02	168.00	748 97	21.00	747.70	789.10	765,19	781,59	7.87 7.6	517632
JIR.	gler		Π																											1
HEURESDU SUIR.	Therm.	4 B.0	0++		60 4 4 1			00	+ -	• -† • -† • -†	+ 0.*	+ 0.4	+ + & # * C		+11.8	+10,5		0 # 4 1	+ 0.5	9'0 -	+ 0.7	+ 0,1	υ	- 1		9.0	+ 2,1	1,0	60, 1 10, 1	* o +
s neur	Barota A 0*	761,87	754 26	744 60	745,18	754,06	746,88	149,78	163,82	788.69	758,09	755,39	759,38	786.33	786.17	754,79	739 04	761,33	768.51	766,96	T68,UT	767,82	756.64	71.104	747 01	754.85	768,56	781.46	757,93	185,88
	-13KH																													
HIDE	Therm.	+ 8,9	4		+ +					0.0			0'0'+	+18.6	411,9	4,01+		e e e		10-	1,9	p'0 -	77 W	; e		4 0,8	+ 1,8	1 4		P.'0
	Barom. h 0°.	740 83	756,6P	744.58	715.08	763.19	148,81	749,17	763,84	789.84	158,09	138,01	738,45	180.13	754,63	14,787	756.45	761,90	768.43	787,24	766,65	768.15	767,338	738 18	747.88	761 19	764,37	181,78	758 05	1.00°,00°
MIL	Hrer	-												_																
9 HEURES DU MATIN	Therm	+ 6,3	+	4 7.0	+ -	- + - +	92	4 7.0	W 1	+ +	. 0	6,0 -	400	P	+10,9	# 8,6	+	+ +		1 0 3	+10 H			1	8.0	+ 1.1	+ 0,9	+ 8.1	+ 61	9,0
BECK	Barons a of.	780 75	158,50	744,53	35.35	752,31	781,84	767,97	734,18	759.57	T36,99	734,37	100,04	760,68	752,61	758,64	754,58	784 90	766,32	747,14	767,34	748,84	168,38	785.00	748,17	98,64	783, 8	761,98	768,09	192.67
	tony	+-	en.	15	4 1	0 4	ė	ND.	6	2 :	*	R	4:	2 %	2 5	4	<u> </u>	2:	i iii	97	100		F. 1	0	0 G	2	31	Ī	81	(1)

## MÉMOIRE SUR LA CONDUCTIBILITÉ SUPERFICIELLE DES CORPS CRISTALLISÉS POUR L'ÉLECTRICITÉ DE TENSION (1);

PAR M. H. DE SENARMONT.

Les propriétés électriques des minéraux cristallisés, remarquables à plus d'un titre, se présentent comme autant de faits isolés, qui se lieraient certainement entre eux, et prendraient une valeur d'ensemble, si l'on parvenait à les mieux connaître, et à déterminer, par des méthodes expérimentales plus rigoureuses, ce qui est accidentel dans ces phénomènes et ce qui appartient en propre à la constitution régulière.

Les influences de la forme cristalline se manifestent, en effet, dans plusieurs particularités. C'est ainsi qu'on voit

<sup>(1)</sup> Ce Mémoire est imprimé ici tel qu'il a été présenté à l'Académie des Sciences, aux séances des 17 décembre 1849 et 14 janvier 1850. Depuis cette époque, on a bien voulu me donner connaissance et me communiquer la traduction d'un travail de M. Wiedemann sur le même sujet, présenté à la Société de physique de Berlin, le 2 février 1849, et inséré dans les Annales de Poggendorss, tome LXXVI, page 404.

M. Wiedemann a étudié l'électricité répandue à l'état de tension statique autour d'un centre, sur la surface de cristaux mauvais conducteurs; il a donc employé un mode d'expérience différent de celui qui m'a servi à démontrer les phénomènes qu'elle présente à l'état de mouvement. Ses observations, quand elles portent sur les mêmes substances, s'accordent d'ailleurs généralement avec celles dont on trouvera le détail dans ce Mémoire.

La traduction du Mémoire même de M. Wiedemann paraîtra dans le prochain cahier de ces Annales.

Mes premiers essais datent de deux années, et ont suivi immédiatement mes recherches sur la conductibilité calorifique des cristaux. Mais, dans l'origine, je n'opérais pas dans l'air raréfié, et la méthode expérimentale, suffisante pour me convaincre de la réalité des phénomènes, ne m'avait pas paru assez démonstrative pour être publiée.

quelquefois l'électricité se développer, par le frottement, constamment positive sur quelques faces, négative sur d'autres, et que la faculté pyro-électrique paraît habituellement en corrélation avec certaines dérogations aux lois générales de la symétrie. On doit à Haüy ce rapprochement ingénieux, qui n'est pourtant qu'un vague aperçu, et dont on connaît trèsmal les conditions essentielles et les limites; et quoique les belles expériences de MM. Becquerel, Riess et G. Rose aient fait connaître, depuis, un grand nombre de propriétés curieuses de la pyro-électricité, elles ne paraissent pas avoir beaucoup ajouté à la connaissance des véritables lois cristallographiques des phénomènes, et on distinguerait difficilement dans ceux-ci le rôle des forces et de l'arrangement moléculaires.

Les propriétés électriques des minéraux peuvent être d'ailleurs un effet complexe de plusieurs causes simultanées. Beaucoup de cristaux pyro-électriques, par exemple, ne sont presque jamais simples; ils présentent, pour la plupart, une structure en mosaïque, ou au moins un défaut d'homogénéité moléculaire reconnaissable à la lumière polarisée; l'altération superficielle des faces, leur étendue relative, leur arrangement, sont autant de causes qui paraissent aussi capables de modifier quelquesois la nature même de l'électricité produite par le frottement, et qui peuvent également influer sur la distribution de l'électricité développée par la chaleur. Ensin, il y a tout lieu de penser que la conductibilité électrique des cristaux n'est, pas plus que toutes les autres constantes physiques, indépendante, autour de chaque point de la direction que l'on considère. On ne saurait guère en douter, surtout depuis que les remarquables expériences de M. Plucker ont laissé entrevoir des rapports inconnus entre l'arrangement moléculaire et des propriétés qui en paraissaient jusqu'alors indépendantes.

J'ai donc cherché d'abord à déterminer la conductibilité intérieure et intermoléculaire des cristaux pour l'électricité dynamique. Mais, comme la plupart interceptent tout courant, ou donnent lieu à des décompositions chimiques qui compliquent les phénomènes, j'ai rencontré dans ces tentatives des difficultés insurmontables; et j'ai essayé, sinon de mesurer, au moins de constater les résistances inégales que l'électricité de tension peut éprouver à se mouvoir en divers sens à la surface des cristaux.

L'indépendance réciproque de ce qu'on appelle le fluide électrique et de la matière même des corps électrisés est peut-être, en effet, moins absolue qu'on ne veut bien le supposer; et si la pression de l'air intervient manifestement dans les phénomènes, on doit reconnaître, d'un autre côté, des adhérences très-fortes, car on voit des arrachements, des transports de substance accompagner l'étincelle quand elle éclate entre des corps conducteurs, des éraillements et une désagrégation superficielle marquer son trajet quand elle rampe sur des surfaces imparfaitement conductrices.

MM. Riess et Karsten ont étudié ces impressions de l'étincelle (1); ils ont même expérimenté sur quelques minéraux: mais, comme ils se proposaient un but spécial, ils dirigeaient l'explosion d'une manière quelconque, tandis que si l'on veut reconnaître les tendances de l'électricité vers certaines orientations déterminées, il faut s'appliquer à lui laisser toute liberté de choisir sa route.

J'ai cherché à réaliser cette condition par une méthode expérimentale calquée sur celle qui m'avait déjà réussi pour reconnaître les lois de la conductibilité calorifique des milieux cristallisés.

Après avoir découpé, dans une seuille d'étain, un trou exactement circulaire, je la colle sur la surface plane d'un corps mauvais conducteur, qu'elle enveloppe d'ailleurs entièrement. Il se trouve donc ainsi revêtu partout d'une

<sup>(1)</sup> Archives de l'Électricité, tome II, pages 591 et 647; tome III, page 310.

chemise conductrice, excepté au point où le vide circulaire de la feuille d'étain laisse à nu la surface naturelle. Alors, précisément au centre de cette ouverture de l'armature métallique, je place, normalement sur la surface même du corps mauvais conducteur, une pointe également métallique, isolée, par laquelle arrive l'électricité. Celle-ci ne peut s'écouler qu'en cheminant vers la circonférence et en franchissant un espace non conducteur; elle a donc à surmonter des résistances, et se manifestera par des phénomènes de lumière. Toutes choses se trouvent d'ailleurs parfaitement semblables en tous sens, l'électricité arrive au centre d'un cercle, elle est sollicitée également de tous côtés par la circonférence conductrice, elle ne peut donc avoir d'autres causes directrices déterminantes que des forces moléculaires, si elles existent, et des différences de conductibilité superficielle.

Le passage de l'électricité d'un conducteur à un autre, sur la surface d'un corps mauvais conducteur, est peut-être un phénomène très-complexe. Les actions et les propriétés que met en jeu cette méthode expérimentale, l'agent électrique lui-même sur lequel on opère, sont trop mal connus pour qu'on ait à priori aucune raison d'espérer qu'on isolera ainsi un phénomène simple; mais, même en le prenant tel qu'il se présente et sans aller au delà des résultats immédiats de l'expérience, on peut chercher à y reconnaître l'influence de la constitution cristalline.

Dans mes premiers essais, je provoquais une explosion instantanée entre la pointe centrale et la circonférence métallique par la décharge d'une petite batterie. Lorsque je mettais à l'avance la feuille d'étain et la pointe en communication avec les deux armatures des bouteilles de Leyde, la décharge avait lieu aussitôt que la tension croissante devenait capable de surmonter les résistances; elle se produisait, au contraire, avec un excès de tension lorsque la

batterie toute chargée entrait brusquement dans le circuit au moyen d'un excitateur. L'étincelle laisse dans tous les cas sur le cristal une trace persistante de son passage.

On peut démontrer ainsi que sur certains cristaux, et entre autres sur le gypse, l'orientation des traces fou-droyantes est constante, à peu près normale au clivage sec et vitreux. Mais sur d'autres matières, dont la force directrice est moindre, les effets réguliers disparaissent dans les anomalies accidentelles. Or j'ai cru reconnaître que ces anomalies étaient d'autant plus fréquentes que l'électricité avait elle-même une tension plus forte.

En cherchant donc à diminuer la tension, j'ai été conduit à opérer dans l'air raréfié; et, en réalité, l'expérience se régularise notablement. Il paraît, en effet, naturel de supposer que la résistance de l'air, égale en tous sens, ne doit intervenir qu'en altérant les inégalités propres aux résistances superficielles des cristaux; il faut reconnaître cependant qu'il y a dans bien des cas avantage à conserver à cet air une certaine tension qui paraît augmenter la stabilité du phénomène.

Le flux continu et silencieux de l'électricité dans l'air raréfié ne laisse pas, il est vrai, de traces permanentes; mais il se manifeste dans l'obscurité par une lueur qui persiste pendant la durée entière de l'écoulement, et en rend visibles toutes les particularités.

L'opération se fait sous le récipient de la machine pneumatique. Une tige en laiton, terminée en cône effilé, repose verticalement, par sa pointe, au centre du vide circulaire découpé dans l'armature en étain qui recouvre le cristal; cette tige est isolée et maintenue par un support en gomme laque, et reçoit à volonté l'electricité positive ou négative des conducteurs d'une machine de Nairne. Quant à l'armature conductrice du cristal, elle est en communication avec le sol, et se compose d'une feuille mince d'étain percée, avec un emporte-pièce tranchant, de trous exactement circulaires, à bords parsaitement nets. Cette seuille d'étain est appliquée avec soin sur les faces soumises à l'expérience, au moyen d'une dissolution claire de gélatine ou de vernis; elle enveloppe d'ailleurs le cristal de toutes parts.

La partie découverte du cristal est lavée à l'eau et à l'alcool, puis séchée avec soin; on répète d'ailleurs l'épreuve sur une même face, en la faisant tourner dans son plan, en déplaçant et replaçant la pointe centrale, et sur des cristaux différents avec des cercles découpés de différents diamètres.

Sans prétendre définir ici quelles influences inconnues peuvent imprimer au courant électrique une orientation déterminée, nous devrons regarder cette orientation, si elle existe, comme un effet de la constitution cristalline, et comme la direction de ce que nous appellerons une conductibilité superficielle maximum. Nous pourrons même ajouter avec certitude, qu'une direction de conductibilité minimum se trouve à 90 degrés de la première. Or les résultats de l'expérience se résument en réalité de la manière suivante.

Sur des matières homogènes, ou sur des cristaux du système régulier, l'électricité s'épanouit circulairement autour de la pointe centrale, et couvre la surface du cercle d'une lueur uniforme. La même chose paraît avoir lieu pour les cristaux du système prismatique à base carrée et rhomboédrique, mais seulement quand la face est normale à l'axe de symétrie.

Dans tous les autres cas, le phénomène est différent, et quand il se montre dans toute sa perfection on voit la lueur s'échapper linéairement du centre, dans deux directions opposées, et former ainsi un diamètre lumineux qui s'oriente daus un azimut fixe, ou s'épanouit un peu en éventail et se balance par quelques oscillations légères à droite et à gauche de sa véritable direction; on rend bien souvent l'orientation plus stable en laissant à l'air une certaine tension. Ce diamètre semble parcouru en deux sens contraires par un flux rapide d'électricité partant du centre, et quand l'écoulement d'électricité est abondant, elle n'émane plus seulement de la pointe extrême pour glisser à la surface même du cristal comme un enduit lumineux sans épaisseur, elle sort de la tige métallique sur une petite hauteur, et les courants rectilignes lumineux ont une profondeur appréciable; ils s'orientent encore sous l'influence du cristal quand la pointe métallique ne repose pas immédiatement sur sa surface, mais reste suspendue, et en est séparée par un petit intervalle, un millimètre par exemple. La sphère d'activité des forces directrices paraît donc s'étendre à une certaine distance au-dessus de la superficie du cristal.

Quand il reste assez d'air dans le récipient de la machine pneumatique, des étincelles brillantes et instantanées viennent se mêler à la lueur violacée permanente; et, si l'on a saupoudré la surface de fleur de soufre, elles laissent sur cette poussière la trace du trajet rectiligne qu'elles ont parcouru.

On remarque toujours dans ces phénomènes une dissérence prononcée entre les deux électricités. Une expérience très-nette quand la pointe centrale reçoit le fluide positif, devient complétement indéterminée dès qu'on amène à cette pointe du fluide négatif. Ce dernier s'est même comporté jusqu'ici, dans tous les cas, et sur les cristaux de toute nature, à peu près comme le fluide positif sur les corps homogènes, ou sur les cristaux du système régulier.

Toutes les substances ne sont pas, même avec l'électricité positive, également propres à la manifestation de ces phénomènes: sur certains cristaux, ils se dessinent nettement; sur d'autres, ils sont moins bien définis ou même tout à fait méconnaissables. Ces différences doivent dépendre de l'énergie très-diverse de la force directrice propre à chaque espèce de matière. Elles tiennent aussi au peu de précision de la méthode expérimentale, qui n'a pas une délicatesse suffisante pour faire apprécier des inégalités lé-

gères. Toutesois, même dans les cas assez rares où les effets de la sorce directrice sont masqués par des perturbations accidentelles, les cristaux non réguliers se montrent ordinairement dissérents des substances homogènes. Le flux d'électricité y paraît plus errant, et, au lieu de couvrir le cercle d'une nappe unisorme de lumière nuageuse, il s'éparpille fréquemment en une multitude de silets divergents qui sautent brusquement d'un point à l'autrede la circonférence.

Indépendamment des causes d'erreurs inhérentes aux imperfections de la méthode expérimentale, il en est d'autres dont on peut seulement présumer l'influence. Des surfaces unies qui ont conservé leur poli naturel ou résultent d'un clivage net, imprimeront à l'électricité une orientation régulière; mais on conçoit qu'elle puisse être troublée si la surface est rugueuse, striée, rayée et dépolie, ou même polie artificiellement. En altérant ainsi à dessein des faces naturelles, dont on a pu préalablement étudier les effets propres, on les trouve quelquesois modifiés, surtout quand les cristaux n'ont pas une grande énergie directrice; quelquefois ils ne paraissent pas changés, sans qu'il soit toujours possible d'apercevoir la raison de ces différences. Quant aux stries et aux aspérités naturelles, elles ne semblent pas avoir une influence appréciable, tant qu'elles ne sont pas extrêmement prononcées.

J'ai donc, autant que possible, pour être sûr des résultats, cherché à opérer sur des faces naturelles ou obtenues par le clivage. Il est nécessaire qu'elles aient une largeur suffisante, qu'elles ne soient pas trop déformées, et comme les cristaux très-bons conducteurs se trouvent exclus par le principe même de la méthode expérimentale, on sent combien ces conditions difficiles restreignent le nombre des matières qui se prêtent à ces épreuves, et l'on comprendra que je n'aie pas expérimenté sur plus de trente-six substances différentes.

Quoi qu'il en soit, toutes les fois que les résultats de l'ex-

périence se prononcent d'une manière nette et décisive, ils montrent une corrélation intime et très-simple entre les axes de symétrie et les directions de conductibilité maximum ou minimum, telle qu'on l'a définie précédemment. Ces résultats, il faut le reconnaître, ne seraient peut-être pas assez nombreux pour qu'on eût pu y démêler à priori les lois cristallographiques des phénomènes électriques, si cette propriété physique des cristaux eût été découverte la première, et pour justifier tout un ensemble de conséquences systématiques, si elles étaient isolées. Mais on connaît déjà le rôle que jouent dans des expériences d'un autre genre les résultantes remarquables de l'agrégation régulière désignées sous le nom d'axes de symétrie. Leur influence se manifeste d'une manière analogue dans des phénomènes divers qui viennent ainsi s'expliquer jusqu'à un certain point l'un par l'autre; chaque fait observé trouve par comparaison dans un ordre dissérent de propriétés physiques, un fait correspondant qui lui sert de commentaire; et si, après des expériences incomplètes, il reste encore quelque chose d'obscur ou d'insuffisamment démontré dans les lois de la conductibilité électrique superficielle, les lois de la propagation lumineuse ou calorifique sideront à l'éclaircir.

Nous ne nous laisserons donc pas arrêter par quelques épreuves douteuses, il doit nécessairement s'en présenter de telles avec une méthode expérimentale sans précision. Pour regarder l'induction comme légitime, pour nous croire en droit de généraliser dès à présent les résultats de l'expérience, il nous suffira que les faits clairs et précis viennent tous à l'appui de nos conclusions; elles ne seront pas ébran-lées par des épreuves indécises, pourvu qu'elles n'en rencontrent jamais de contradictoires.

J'ai employé dans les expériences suivantes des cercles découpés qui seront désignés par les nos 1, 2, 3, 4, 5, 6, et qui ont respectivement 10, 15, 20, 25, 30, 35 millimètres

naturelle mate d'un très-grand rhomboèdre basé de Saint-Christophe, Bourg-d'Oisans. Cercle nº 6. Lueur uniforme.

- 2°. Faces naturelles latérales miroitantes du prisme hexagonal tangent aux angles latéraux du rhomboèdre primitif. Deux cristaux différents de Saint-Andreasberg. Cercles n° 2 et 3. Conductibilité maximum parallèle à l'axe.
- 3°. Face de clivage unie et miroitante. Cercle n° 5. Conductibilité maximum parallèle à la section principale. Expérience peu nette. En opérant dans l'air, la décharge de la batterie laisse une trace moirée ou mate qui se montre, sous le microscope, formée d'éraillures courtes parallèles à la diagonale horizontale de la face rhombe, et, par conséquent, perpendiculaires à la direction générale du trajet que l'étincelle a dessiné sur la face de clivage.

Apatite.—Cristaux d'Espagne, de couleur verte. 1°. Facede clivage normale à l'axe, écailleuse, gauche. Cercle n° 3. Lueur uniforme.

2°. Faces naturelles du prisme hexagonal lisses et glacées, gauches. Cercles n° 2 et 4. Conductibilité maximum parallèle à l'axe.

Tourmalines noires du Groënland.—Faces miroitantes planes, tangentes aux arêtes latérales du rhomboèdre primitif; stries à peine sensibles. Trois cristaux. Cercles nos 2, 4, 6. Conductibilité maximum parallèle à l'axe.

Émeraude. — Faces naturelles du prisme hexagonal, généralement unies, un peu picotées par places. Cercle nº 3. Conductibilité maximum parallèle à l'axe.

- Béryl. Fragment d'un cristal hexagone très-régulier, d'au moins 20 centimètres de diamètre.
- 1°. Base unie et polie comme le plus beau miroir. Cercle n° 6. Lueur uniforme.
- 2°. Faces latérales unies et polies, parfaitement planes, sans stries. Cercles n° 5 et 6. Conductibilité maximum parallèle à l'axe.
- 3°. Face artificielle parallèle à l'axe. Cercle n° 4. Expérience indécise.

- Quartz.— 1°. Faces artificielles normales à l'axe. Cercle n° 2, 4 et 6. Lueur uniforme.
- 2°. Faces artificielles parallèles à l'axe. Cercles nos 3, 4 et 6. Expériences indécises.
- 3°. Faces naturelles parallèles à l'axe. Trois cristaux : le premier, limpide et légèrement strié; le second, limpide et dont les faces sont unies, mais moirées par un pointillé très-fin; le troisième, enfumé, faces unies et miroitantes. Cercles n° 3 et 4. Direction de conductibilité maximum normale à l'axe. L'expérience laisse d'ailleurs quelque incertitude.

Corindon. — 1°. Face artificielle normale à l'axe, miroitante, stries hexagonales sans saillie. Cercle n° 3. Lueur uniforme.

2°. Face artificielle parallèle à l'axe. Cercle n° 2. La direction de conductibilité maximum est parallèle à l'axe; mais le cristal enveloppe des grains de fer oxydulé ou oligiste qui peuvent apporter quelque perturbation dans le phénomène.

Fer oligiste. — Sur des faces miroitantes naturelles ou artificielles et doucies normales à l'axe, sur des faces artificielles doucies parallèles à cet axe, l'électricité passe sans devenir lumineuse.

Cristaux du système prismatique droit rectangulaire.

Baryte sulfatée. — Prisme rhomboïdal obtenu par clivage. Cristal d'Auvergne transparent, de couleur blonde.

- 1°. Faces verticales miroitantes, un peu écailleuses. Cercle n° 4. Conductibilité maximum parallèle à la hauteur du prisme.
- 2°. Base miroitante, très-nette. Cercle n° 4. Conductibilité maximum parallèle à la petite diagonale du rhombe de 101°42'.

Deux cristaux d'Angleterre incolores et limpides.

3°. Face naturelle parallèle à la base, unie et miroitante. Cercles n° 3 et 5. Même résultat. Dans l'air, l'explosion laisse une trace moirée dirigée dans le même sens. Sous le microscope, elle paraît formée par de petites fentes et des sillons rectilignes parallèles à la grande diagonale de la base, et, par conséquent, normales à la direction générale du trajet parcouru par l'étincelle. Les crevasses parallèles dispersent l'image d'une flamme de bougie vue par transparence, à la manière d'un réseau irrégulier.

- 4°. Faces du biseau placé sur les angles obtus et inclinées l'une à l'autre de 77° 40′. Cercle n° 4. Conductibilité maximum parallèle à la trace du plan qui contient l'arête verticale et la petite diagonale de la base.
- 5°. Faces du biseau placé sur les angles aigus, inclinées l'une sur l'autre de 105° 26'. Cercle n° 4. Conductibilité maximum parallèle à l'intersection de cette face avec la base.

Strontiane sulfatée de Sicile. — Clivage parallèle à la base. Cercle n° 3. Conductibilité maximum parallèle à la petite diagonale du rhombe de clivage.

Soufre. — Très-gros cristal transparent, octaédrique basé, faces unies et miroitantes.

- 1°. Base. Cercle n° 5. Conductibilité maximum parallèle à la petite diagonale de la base rhombe de 101° 58'.
- 2°. Faces de l'octaèdre. Cercle n° 5. Conductibilité maximum presque parallèle aux arêtes de la base.

Topaze. — 1°. Deux cristaux transparents, bleuâtres, de Sibérie, faces miroitantes et planes sur l'un, sur l'autre légèrement striées, du prisme rhomboïdal de 93°6'. Cercle 11°4. Conductibilité maximum parallèle aux arêtes de la base et normale aux stries.

2°. Clivage uni et miroitant d'une topaze roulée, incolore. Cercle n° 5. Face naturelle parallèle au clivage, unie, mate, d'un cristal bleuâtre complet, d'au moins 20 centimètres de diamètre. Cercle n° 6. Sur ces deux faces, les expériences sont indécises.

Sulfure d'antimoine. — Clivage uni et miroitant. Cercle n° 5. Conductibilité maximum perpendiculaire à la hauteur du prisme.

Arragonite. - Faces du prisme rhomboïdal de 116º30',

miroitantes, striées dans le sens de la hauteur. Cercle nº 2. Conductibilité maximum parallèle à la hauteur.

Staurotide. — 1°. Face artificielle polie, parallèle à la base rhomboïdale de 120°20'. Cercle n° 2. Conductibilité maximum parallèle à la grande diagonale.

- 2°. Face artificielle parallèle à la grande diagonale de la base et à la hauteur du prisme. Cercle n° 2. Conductibilité maximum parallèle à la grande diagonale de la base.
- 3°. Face artificielle parallèle à la petite diagonale de la base et à la hauteur du prisme. Cercle n° 2. Conductibilité maximum parallèle à la petite diagonale de la base.

Wolfram. — 1°. Face artificielle polie, parallèle au clivage facile. Cercle n° 4. Conductibilité maximum normale à la trace du clivage difficile.

2°. Deux faces doucies, toutes deux normales au clivage facile, et l'une parallèle, l'autre normale au clivage difficile. L'électricité passe sans devenir lumineuse.

Sel de Seignette. — Face naturelle du prisme rectangulaire. Cercle n° 3. Conductibilité maximum parallèle à la hauteur.

Cristaux du système prismatique oblique symétrique.

Gypse.—1°. Lame de clivage. Cercles n° 1, 2, 3, 4, 5, 6. Expérience très-nette. Dans l'air, l'étincelle laisse une trace rectiligne blanchâtre qui, sous le microscope, paraît opaline et produite par une déshydratation superficielle. Cette trace, comme le diamètre lumineux qui se dessine dans le vide, est à très-peu près normale au clivage sec et vitreux.

Après quelques essais préliminaires, j'ai remplacé les cercles découpés dans les lames d'étain par des ellipses d'excentricité variable, découpées de la même manière, et dont le grand axe était dirigé dans le sens de la conductibilité maximum. La plus grande conductibilité devait ainsi se trouver, jusqu'à un certain point, compensée par la plus grande distance à parçourir dans la direction correspondante.

Numéros.	а	$\frac{a}{b}$	
r	mm 27,75	mm 17,75	1,56
2	28,00	19,25	1,45
3	28,66	21,34	i ,34
4	28,75	22,75	1,56 1,45 1,34 1,26
5	29,00	24,5	τ,08

Avec les armatures elliptiques nos 1 et 2, le diamètre lumineux s'orientait suivant le petit axe; avec les nos 4 et 5, suivant le grand axe; avec l'armature no 3, la lueur s'épanouissait uniformément du centre à la circonférence elliptique. Le flux électrique était donc indifférent, dans ce cas, à toutes les orientations, et la compensation se faisait exactement entre les différences de conductibilité et les différences de longueurs.

Cette expérience est propre à donner quelques notions sur les valeurs relatives des conductibilités maximum et minimum. Je ne l'ai pas répétée sur d'autres matières que le gypse, parce qu'aucune autre substance ne présente des surfaces aussi parfaites, et que sur aucune autre le phénomène n'est aussi nettement prononcé, à l'exception peut-être de l'épidote et du feldspath.

Quand les lames de gypse parallèles au clivage facile ont reçu un douci uniforme à l'émeri fin, l'électricité s'oriente tout aussi régulièrement que quand leur surface est miroitante; peut-être les filets lumineux sont-ils un peu plus larges et se limitent-ils moins nettement sur leurs bords.

2°. Sur deux faces artificielles polies et miroitantes, normales au clivage facile et l'une parallèle, l'autre perpendiculaire au clivage sec et vitreux, l'expérience laisse beaucoup d'incertitude.

On voit presque toujours deux diamètres rectangulaires

parcourus à la fois par l'électricité, et elle illumine quelquefois en même temps des droites excentriques formant corde dans le cercle, qui suivent la trace des exfoliations qu'on ne saurait éviter dans le travail d'une matière aussi clivable que le gypse; il est donc évident que la désorganisation résultant de ce travail produit ici des perturbations profondes. Il paraît néanmoins assez probable, d'après l'ensemble des phénomènes, qu'au moins pour la première de ces faces la conductibilité maximum est normale au plan du clivage.

3°. Sur une lame de gypse hémitrope en ser de lance obtenue par le clivage, et sur une lame semblable doucie à l'émeri sin, on a collé le cercle découpé dans la lame d'étain de manière que son centre coïncidat précisément avec la suture des deux cristaux.

La pointe métallique reposant ensuite sur ce centre, l'électricité en émane simultanément dans trois directions différentes: 1° dans les deux cristaux accolés suivant deux rayons inclinés l'un à l'autre de 64 degrés, et, par conséquent, perpendiculairement aux deux clivages secs de ces cristaux; 2° suivant leur ligne de jonction dans une direction également inclinée aux deux premières et faisant avec elles un angle de 127 degrés.

Ce dernier courant étant en quelque sorte la résultante moyenne des écoulements qui, dans des cristaux régulièrement constitués, chemineraient dans un sens diamétralement opposé aux premiers et auxquels la discontinuité du milieu ferme ici la route qu'ils devraient naturellement suivre, a en général une intensité lumineuse plus forte que les deux autres.

Borax. — 1°. Face naturelle tangente aux arêtes latérales du prisme rhomboïdal oblique, et, par conséquent, normale à la diagonale horizontale de la base, unie, miroitante. Cercle n° 3. Conductibilité maximum inclinée d'environ

Ann. de Chim, et de Phys., 3º série, T. XXVIII. (Mars 1850.)

- 83 à 85 degrés sur les arêtes verticales du prisme, et d'environ 11 à 14 degrés sur la base.
- 2°. Faces naturelles tangentes aux arêtes antérieures et postérieures du prisme, et, par conséquent, parallèles à la diagonale horizontale de la base, unies, miroitantes. Cercle n° 5. Conductibilité maximum normale à la diagonale horizontale de la base.
- 3°. Base naturelle inclinée de 106° 30' sur l'arête verticale, unie et miroitante. Cercle n° 4. Conductibilité maximum parallèle à la diagonale horizontale.

Feldspath. — 1°. Base du prisme rhomboïdal oblique.

Deux gros cristaux de Baveno, roses, pierreux; faces naturelles unies et mates: l'une d'elles incrustée de quelques écailles de chlorite. Deux cristaux d'adulaire du Saint-Gothard, transparents, vitreux, bases naturelles miroitantes, faiblement striées parallèlement à la diagonale horizontale. Un plan de clivage parallèle à la base, miroitant, un peu écailleux.

Cercles nº 4. Conductibilité maximum parallèle à la diagonale inclinée de la base rhombe. Expériences trèsnettes.

2°. Faces tangentes aux arêtes latérales, et par conséquent normales à la diagonale horizontale de la base rhombe.

Adulaire du Saint-Gothard, face naturelle unie, mais un peu incrustée de chlorite. Clivage un peu écailleux, miroitant. Cristaux de Baveno, pierreux, faces naturelles unies, mates.

Cercles nº 4. Conductibilité maximum à peu près perpendiculaire à l'arête verticale du prisme, et, par conséquent, inclinée sur la base d'environ 27 degrés.

3°. Faces naturelles du prisme rhomboïdal de 120 degrés, ondulées et striées parallèlement à la base, miroitantes. Cercle n° 4. Orientation fixe, inclinée à l'arête verticale et aux arêtes de la base, par conséquent oblique aux stries.

Épidote. — Trois grands cristaux, vert foncé, de Norwége.

Base naturelle du prisme rhomboïdal oblique de 63°25′, inclinée de 103°10′ sur les faces verticales, plane, mate; quelques stries parallèles à la diagonale horizontale de la base.

Cercles nos 3 et 5. Conductibilité maximum parallèle à la diagonale inclinée de la base rhombe.

Glaubérite. — Face artificielle perpendiculaire à la bissectrice principale des axes optiques. Cercle n° 2. Conductibilité maximum normale au plan des axes optiques, et, par conséquent, à l'axe de symétric.

Mica à deux axes. — Parfaitement transparent, cristallisé très-régulièrement, de couleur fauve; aucune forme n'est reconnaissable, mais on détermine facilement le plan des axes optiques, qui paraissent, dans l'air, inclinés d'environ 30 à 33 degrés. Cercle nº 6. Conductibilité maximum parallèle au plan des axes optiques.

Sulfate de fer. — Base naturelle miroitante. Cercle n° 3. Expérience indécise. La diagonale horizontale de la base paraît néanmoins la direction probable de conductibilité maximum.

Acétate de cuivre (1).—Base naturelle miroitante. Cercle nº 4. Expérience indécise. La diagonale inclinée de la base paraît néanmoins la direction probable de conductibilité maximum.

Cristaux du système prismatique non symétrique.

Sulfate de cuivre. (Notations d'Haüy.) — 1°. Base P. Cercle n° 4. Direction de conductibilité maximum inclinée d'environ 110 degrés sur l'arête d'intersection avec la face

<sup>(1)</sup> Prisme rhomboïdal oblique dans lequel l'inclinaison des saces du prisme est d'environ 70° 30′, leur inclinaison sur la base d'environ 115 degrés, le rapport de la base à la hauteur à peu près \( \frac{5}{4} \). Troncatures \( a^1 \) sur les arêtes aigués de la base. Les cristaux sont habituellement groupés par hémitropie suivant \( a^1 \).

M, et d'environ 12 degrés sur l'arête d'intersection avec la face T.

- 2°. Face M. Cercle n° 5. Direction de conductibilité maximum inclinée d'environ 100 degrés sur l'arête d'intersection avec la base P, et d'environ 20 degrés sur l'arête d'intertersection avec T.
- 3°. Face T. Cercle n° 3. Direction de conductibilité maximum à peu près normale à l'arête d'intersection avec la face T, et presque parallèle à l'arête d'intersection avec la base P.
- 4°. Face n. Cercle n° 4. Direction de conductibilité maximum à peu près normale à l'arête d'intersection avec la base P, et inclinée d'environ 25 degrés sur les arêtes d'intersection avec M et T.

Toutes ces directions ont été évaluées par estime; l'expérience n'était pas d'ailleurs parfaitement nette, surtout sur la face T.

Les faces des cristaux étaient moirées et pen unies, et, de plus, les feuilles d'étain en contact avec le sulfate de cuivre se percent et se détruisent rapidement.

Bichromate de potasse. — Face naturelle parallèle au clivage le plus facile, unie et miroitante. Cercle nº 4. Expérience peu décisive.

Axinite. — Base inclinée de 134° 40′ et de 115° 17′ sur les faces latérales de la forme primitive, unie, miroitante, quelques stries parallèles à l'arête de 134° 40′. Cercle n° 2. Expérience indécise. La direction de conductibilité maximum paraît néanmoins voisine du parallélisme avec l'arête de 115° 17′.

Si l'on rapproche maintenant toutes ces expériences et qu'on cherche à en dégager les conclusions générales, on trouve:

1°. Que, pour les cristaux du système régulier comme pour les corps homogènes, la conductibilité superficielle est égale en tous sens et sur toutes les faces;

- 2°. Que, pour les cristaux du système prismatique à base carrée et rhomboédrique :
- a. La conductibilité est égale en tous sens sur les faces normales à l'axe de symétrie;
- b. Sur les faces parallèles à cet axe, il existe une direction de conductibilité maximum qui lui est parallèle ou perpendiculaire;
- c. Sur les faces inclinées à cet axe, il existe une direction de conductibilité superficielle maximum parallèle ou perpendiculaire à la projection de l'axe de symétrie, ou, en d'autres termes, à la trace de la section principale sur la face que l'on considère;
- 3°. Que, pour les cristaux des autres systèmes, il existe sur une face quelconque une direction sixe de conductibilité maximum.

Quand la face contient dans son plan un ou deux axes de symétrie, cette direction est parallèle ou perpendiculaire à ces axes. Quand la face ne contient pas d'axes de symétrie dans son plan, la direction de conductibilité maximum ne peut être prévue à priori; elle doit être déterminée par l'expérience, et ne coïncide nécessairement ni avec les directions des axes d'élasticité optique, ni avec les directions des axes de conductibilité thermique.

De l'expérience faite sur le gypse, il paraît résulter, au moins dans les limites d'exactitude dont elle est susceptible, que, pour des directions intermédiaires entre celles du maximum et du minimum, la conductibilité superficielle dépend des rayons vecteurs d'une ellipse, comme ce maximum et ce minimum dépendent eux-mêmes des axes de cette ellipse.

Il serait trop hasardé d'étendre à la conductibilité électrique intérieure ou intermoléculaire des conséquences fondées sur des expériences de conductibilité superficielle; ilfaut reconnaître, néanmoins, que les propriétés électriques, optiques, calorifiques, des minéraux montrent des analogies remarquables, et l'on retrouve dans tous ces phénomènes la même influence des axes de symétrie égaux ou inégaux (1), et la même indépendance apparente des sens principaux de propagation, dès que l'électricité, la chaleur et la lumière ne trouvent pas une direction commune et forcée qui ait, dans la symétrie même, une raison d'être nécessaire et suffisante.

Il serait inutile d'insister davantage sur des rapprochements qui se présentent d'eux-mêmes, et je terminerai en remarquant qu'on peut se demander si la nature des corps solides, qui influence aussi fortement l'électricité en mouvement, cesse complétement d'agir sur l'électricité en repos, et si en réalité celle-ci réside seulement à leur surface comme une enveloppe indépendante, dont la forme et l'épaisseur ne seraient déterminées que par les propriétés géométriques de cette surface même, combinées avec la pression de l'air, sans qu'aucune réaction mutuelle fasse sentir au fluide électrisant les influences du corps électrisé.

Les minéraux cristallisés dont les faces naturelles ont serviàces expériences ont été pour la plupart empruntées à la collection de l'École des Mines, quelques-uns appartiennent à celle du Muséum d'histoire naturelle. Parmi ces derniers, je citerai des échantillons tout à fait extraordinaires de soufre, de feldspath, de tourmaline, de béryl, d'émeraude, de topaze, de spath calcaire, qui ont été mis à ma disposition par le conseil d'administration de cet établissement, avec une bienveillance dont je me plais à témoigner toute ma gratitude.

<sup>(1)</sup> M. Weiss, qui a le premier introduit dans la cristallographie la considération des axes de symétrie, a parsaitement pressenti toute leur importance dans les phénomènes physiques, lorsqu'il s'exprime de la manière suivante:

<sup>«</sup> Nos istas lineas... non pure geometricas, i. e. physice mortuas et igna» vas, nullà vi præditas, sed utique actuosas esse contendimus; h. e. in
» his lineis directiones videmus in quibus præcipue agant vires quæ formam
» nasci jubeant... in his præcipue sese prodere arbitror causas quæ phe» nomena regant altiores et ab oculis humanis remotiores; produntur ta» men et omnino in iis conspicuæ sunt. » (De indagando formarum cristallinarum charactere geometrico principali Dissertatio, 1809, pages 44 et 45.)

# NOTE SUR LES PROPRIÉTÉS THERMIQUES DE LA TOURMALINE; PAR M. H. DE SENARMONT.

La tourmaline ne figure pas parmi les cristaux du système rhomboédrique que j'ai examinés dans mon Mémoire sur la conductibilité des corps cristallisés par la chaleur (1). Je n'avais pu en trouver une plaque suffisamment homogène. La coupe transversale des prismes un peu gros montre toujours, en effet, au moins trois individus distincts réunis par des joints épais en forme d'étoile à trois branches.

Depuis cette époque, j'ai expérimenté sur une belle plaque de tourmaline, d'un bleu d'algue marine clair et tirant sur le vert, rectangulaire, de 32 sur 28 millimètres, épaisse de 1<sup>mm</sup>,75. Elle est parfaitement transparente, à peine absorbante; et, quand on l'éprouve à la lumière polarisée en la superposant à un quartz parallèle, d'épaisseur convenable, elle se montre parfaitement homogène, sauf sur les bords extrêmes, où se remarquent d'ailleurs de petites glaces.

Le rapport du diamètre maximum et minimum des ellipses dessinées sur cette plaque par la fusion de la cire est 1,27, et le second est parallèle à l'axe cristallographique.

La tourmaline, cristal répulsif, vient donc, par ses propriétés thermiques, se placer à côté de l'idocrase, du corindon et du fer oligiste, cristaux également répulsifs.

## NOTE SUR UN NOUVEAU POLARISCOPE;

PAR M. H. DE SENARMONT.

Un petit nombre de polariscopes ont la double propriété de déceler les moindres traces de polarisation, et d'en déterminer le sens avec quelque exactitude.

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XXII, page 179.

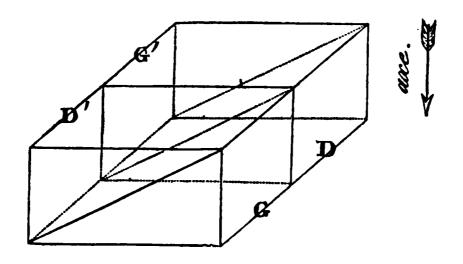
Les meilleurs appareils de ce genre sont, sans contredit, les plaques à double rotation qu'on doit à M. Soleil; et j'ai fait voir (1) qu'on pouvait même les employer utilement pour étudier la constitution d'un faisceau de lumière polarisée elliptiquement.

Elles perdent, toutesois, dans cette application, une partie de leurs avantages, parce que leur teinte varie, suivant le degré d'ellipticité de la polarisation, depuis le blanc qui correspond à la polarisation circulaire, jusqu'à la teinte sensible correspondante à la polarisation rectiligne.

Ces plaques cessent de plus de pouvoir servir quand on opère à la lumière simple, parce que les dissérences de teinte deviennent alors de simples dissérences d'intensité dont l'appréciation est dissicile.

J'ai cherché un polariscope exempt de ce dernier inconvénient, et je crois avoir réussi au moyen de la disposition suivante:

Je compose une plaque à faces parallèles, avec quatre prismes de quartz égaux, opposés par l'hypoténuse et taillés de telle manière, que les faces d'entrée et de sortie soient normales à l'axe optique.



Les deux primes qui forment la moitié inférieure de la plaque ont leurs arêtes réfringentes du même côté; mais le prisme antérieur, par exemple G, est lévogyre, le prisme postérieur D est dextrogyre. La moitié supérieure de

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XX, page 397.

la plaque sera composée de même; mais le prisme antérieur D' sera dextrogyre, le prisme postérieur G' sera lévogyre.

Si l'on place cette plaque à faces parallèles normalement sur le trajet d'un faisceau de lumière parallèle, dirigé, par conséquent, dans le sens de l'axe et polarisé, on la verra couverte de franges rectilignes, parallèles aux arêtes réfringentes des prismes. Si la section principale de l'analyseur coïncide avec le plan de polarisation primitive, la frange centrale noire de l'image extraordinaire correspondra au milieu de la plaque, au point où l'épaisseur des prismes opposés est égale; elle sera donc en ligne droite dans les deux moitiés antérieure et postérieure de la plaque mipartie.

Qu'on tourne ensuite la section principale de l'analyseur, la frange centrale se déplacera parallèlement à elle-même, en s'éloignant de l'arête réfringente du prisme de quartz dont le pouvoir rotatoire est de même sens. Or, comme dans la moitié antérieure et postérieure de la plaque les arêtes de ces prismes sont l'une à droite, l'autre à gauche, la moitié antérieure des franges se déplacera parallèlement à ellemême dans un sens, la moitié postérieure en sens contraire; ces franges se briseront à la suture médiane de la plaque mipartie.

On reconnaîtra ainsi très-exactement le moment où la section principale de l'analyseur coïncidera avec le plan de polarisation primitive, parce qu'il est facile de juger si les deux portions de franges se suivent en ligne droite ou sont déplacées parallèlement; c'est là une appréciation simple et sensible, indépendante de la couleur de la lumière, et qui, par conséquent, convient à la lumière homogène comme à la lumière blanche, et, sauf la pâleur croissante des frangès, à la polarisation elliptique comme à la 'polarisation rectiligne.

Plus l'hypoténuse des prismes est inclinée à l'axe optique, plus les franges sont écartées, larges et dégradées. Moins cette hypoténuse est inclinée sur l'axe optique, plus les franges sont serrées, étroites et nettes. Mais quand l'analyseur a tourné de 90 degrés, les franges ne se sont déplacées que d'un demi-intervalle. Il est donc évident qu'avec une forte inclinaison de l'hypoténuse on obtiendra un déplacement considérable, mais mal défini, parce que les bords des franges sont trop fondus, qu'avec une faible inclinaison on n'aura qu'un faible déplacement, mais bien défini, parce que les bords des franges seront tranchés.

Il paraît donc y avoir là un maximum de sensibilité qu'il faut atteindre; j'ai essayé des prismes dont les hypoténuses faisaient avec l'axe optique des angles de 42, 22 et 12 degrés. La sensibilité a été continuellement en augmentant, à la condition de grossir suffisamment les franges avec une petite lunette.

J'ai comparé la sensibilité du nouveau polariscope à celle des plaques à deux rotations, en le mettant à la place de ces plaques dans un saccharimètre de M. Soleil.

Avec l'angle de 12 degrés j'obtenais une sensibilité au moins égale à celle des plaques, elle était moitié moindre avec l'angle de 22 degrés et quatre fois moindre avec l'angle de 42 degrés.

Les plaques composées, à franges mi-parties, que je viens de décrire, peuvent être substituées avec avantage aux plaques à deux rotations, dans l'appareil que j'ai employé pour étudier les propriétés de la lumière réfléchie par les cristaux doués de l'opacité métallique (1). Toutes les fois qu'avec les plaques à deux rotations il y aurait uniformité de teintes, on observe avec le nouveau polariscope le rétablissement des franges en ligne droite. Ce caractère rend les phénomènes encore plus marqués, et les mesures prises ainsi seraient certainement beaucoup plus exactes.

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, tome XX, page 397.

## DE L'ACTION DU MAGNÉTISME SUR TOUS LES CORPS;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences, le 21 mai 1849.)

## PRÉLIMINAIRES.

A la température ordinaire, les seules substances qui soient fortement influencées par des aimants peu énergiques, sont le nickel, le fer, le cobalt, et quelques unes de leurs combinaisons. La chaleur agit différemment sur ces trois substances; vers 400 degrés, le nickel perd sa vertu magnétique, le fer ne subit cette altération que près du rouge-cerise, et le cobalt bien plus haut, à la température rouge-blanc du feu de forge.

Mais si, au lieu de faire usage de barreaux aimantés ordinaires, on emploie des aimants très-énergiques, ou mieux des électro-aimants, tous les corps sont influencés à des degrés différents, et donnent lieu à des effets d'attraction et de répulsion dont il va être question dans ce Mémoire.

Brugman, Lehmann et Cavallo, vers la fin du siècle dernier, ont examiné l'action d'un aimant sur quelques métaux; mais Coulomb doit être considéré comme le premier qui ait comparé les effets produits sur diverses substances, en faisant osciller des petites aiguilles faites avec des métaux, du bois, du verre, etc., sous l'influence de forts barreaux aimantés (1). Il a donné le rapport des forces exercées sur des aiguilles d'or, d'argent, de plomb, de cuivre et d'étain, par des barreaux aimantés, eu égard à la force de torsion d'un fil de cocon; puis il a cherché, en faisant des mélanges de cire et de fer, quelle était la faible proportion de fer ou de particules magnétiques nécessaires pour produire ces résultats, et il a trouvé qu'il suffit de la présence

<sup>(1)</sup> Journal de Physique, tome LIV (1802).

de 133126 de fer dans ces métaux supposés inactifs, pour leur donner une force directrice sensible entre les pôles des aimants. Coulomb, qui apportait dans ses recherches une exactitude scrupuleuse, n'a pas trouvé des motifs suffisants pour se prononcer sur la cause du phénomène, et décider si tous les corps sont magnétiques, mais à un degré plus ou moins marqué, ou bien s'ils ne doivent pas cette propriété à un mélange de particules ferrugineuses à l'état métallique ou à l'état de protoxyde.

Mon père s'est également occupé de l'action du magnétisme et de courants très-énergiques sur tous les corps (1). Il a reconnu que la distribution du magnétisme ne se fait pas toujours de la même manière, et que les aiguilles de substances faiblement magnétiques ne se mettent pas constamment dans la direction de la ligne des pôles des aimants. Quelquesois, et le plus généralement, quand on opère avec un seul aimant, il se fait une distribution transversale du magnétisme, et la petite aiguille se place perpendiculairement à la ligne des pôles; lorsqu'on fait varier la distance de l'aimant à l'aiguille, on peut même faire passer celle-ci par toutes les positions intermédiaires entre la ligne des pôles et la position perpendiculaire. Ces esfets se produisent lorsque la longueur des aiguilles surpasse plusieurs millimètres, et n'ont jamais lieu avec des substances fortement magnétiques. Ces résultats très-curieux montrent que l'état final de la distribution du magnétisme est trèscompliqué, et dépend de la forme de l'aimant et de sa position par rapport au'petit barreau soumis à son influence.

M. Lebaillif (2) a aussi examiné l'influence de dissérents corps sur les aimants; pour cela, il a construit un appareil qu'il a nommé sidéroscope, lequel consiste en une cage, au milieu de laquelle est suspendue une paille très-mobile,

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 2e série, tomes XXV et XXXVI.

<sup>(2)</sup> Bulletin de Férussac, tome VIII, page 87.

terminée à une extrémité par une aiguille aimantée. En approchant diverses substances de cette aiguille, il a vu, comme Brugman l'avait déjà observé en 1778, que le bismuth a une action répulsive sur l'aiguille aimantée, quel que soit le côté où l'on présente le bismuth, et quel que soit le pôle de l'aimant.

M. Saigey (1), qui a répété ces expériences, a reconnu que ce n'était pas un phénomène particulier au bismuth, mais que cette répulsion a aussi lieu avec diverses substances. D'autres physiciens se sont également occupés de ces essets, et M. de Haldat a publié plusieurs Notes intéressantes, touchant l'action du magnétisme sur tous les corps. Moimême, en 1844 et 1845, j'ai étudié l'action du magnétisme, en mesurant avec soin l'influence d'un aimant sur un grand nombre de substances (2). Le procédé que j'ai employé à cette époque consiste à suspendre ces substances à un fil de cocon, et à faire usage de la méthode des oscillations. Quoique j'eusse cherché à rendre ce procédé aussi parfait que possible, il ne me satisfit pas complétement, car j'étais arrivé à ce résultat, que plusieurs échantillons de la même substance ne donnent pas le même nombre pour expression de ce que j'ai nommé le magnétisme spécisique. C'est ce qui m'avait porté à partager l'opinion de Coulomb, et à supposer que les essets étaient produits en grande partie par des mélanges de substances magnétiques ou de fer. Je ne voulus pas publier mon Mémoire en raison de cela, et je me bornai à en donner un extrait.

M. Faraday, ayant découvert, en 1846, l'action exercée par les aimants sur les substances transparentes pour modifier leurs propriétés optiques, je repris mes expériences, dans le but de comparer, par un autre procédé, l'action exercée par le magnétisme sur d'autres corps que le fer, le

<sup>(1)</sup> Bulletin de Férussac, tome IX.

<sup>(2)</sup> Académie des Sciences, 9 juin 1845.

nickel et le cobalt. Je n'ai rien publié depuis cette époque, car les résultats que j'obtins pouvaient s'expliquer sans admettre deux classes de corps, des corps magnétiques et des corps diamagnétiques; comme cette distinction est admise parmi les savants qui s'occupent de cette question, j'ai voulu attendre que mes recherches fussent assez complètes pour montrer comment on pouvait rendre compte des effets produits, en ayant égard à l'influence des milieux environnants.

Avant d'exposer les résultats auxquels je suis parvenu, je vais rapporter succinctement les opinions des physiciens, au sujet de l'action exercée par le magnétisme sur d'autres corps que le fer.

M. Faraday a étudié, dans plusieurs Mémoires (1), l'action du magnétisme sur dissérents corps; il a surtout varié les essets de répulsion qui avaient été observés par Brugman et Lebaillis. Il a reconnu, à l'aide d'un puissant électroaimant, que non-seulement le bismuth et d'autres métaux sont repoussés par les deux pôles d'un aimant, mais encore que les substances, telles que le phosphore, l'eau, etc., éprouvent les mêmes essets. Il pense donc que l'on doit admettre l'existence d'une propriété nouvelle de la matière, mais inverse de celle que possède le fer, et il divise les corps en corps magnétiques ou attirables à l'aimant, et corps diamagnétiques, ou repoussés par l'aimant.

Parmi les premiers, indépendamment du fer, du nickel et du cobalt, il place à un degré plus faible le platine, le titane et le palladium.

Parmi les seconds, toutes les autres substances, mais au plus haut degré le bismuth.

Suivant M. Faraday, les corps nommés par lui diamagné-

<sup>(1)</sup> Bibliothèque universelle de Genève, 15 mai 1846. Mémoire sur de nouvelles actions magnétiques et sur l'état magnétique de toute matière. Philosophical Magazine, 1845 (en extrait dans la Bibliothèque universelle de Genève, juin 1846).

tiques ne s'aimantent pas, et la répulsion qui donne lieu à la position transversale des aiguilles de bismuth entre les pôles d'un aimant, n'est pas accompagnée de polarité, puisque chaque pôle exerce la même action répulsive.

Enfin, M. Faraday croit que le diamagnétisme est lié aux changements optiques qui se manifestent par suite de l'action des aimants sur les corps transparents.

Je ne partage pas cette manière de voir, et la liaison de la répulsion magnétique avec la rotation circulaire magnétique ne me paraît nullement prouvée; car des dissolutions attirables à l'aimant jouissent également de cette faculté. En outre, comme je l'ai déjà dit plus haut, la distinction des corps en corps magnétiques et corps diamagnétiques ne me paraît pas fondée sur des faits dont la nature soit bien déterminée; il est probable que le phénomène dépend d'actions magnétiques exercées de la part des milieux environnants. Bien que je n'aie fait aucune publication à ce sujet avant le présent travail, j'avais en vue des actions de ce genre lorsque je présentai les résultats de quelques recherches faites à l'occasion de la découverte des phénomènes rotatoires magnétiques par M. Faraday (1). M. Biot lui-même, auquel j'en parlai à cette époque, pensa que ces essets pourraient bien tenir à cette cause, et m'engagea à tenter des recherches dans cette direction.

M. Faraday, dans un autre Mémoire (2), revint sur la question de savoir si les effets d'attraction et de répulsion n'étaient dus qu'à la résultante des actions magnétiques, comme je l'avais annoncé (1); il pensa qu'il n'en était pas ainsi, car, dans le cas que j'ai cité relativement aux expériences de mon père, il se forme des pôles transversaux, tandis que les corps diamagnétiques sont toujours repoussés

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 3° série, tome XVII, pages 449 et 450.

<sup>(2)</sup> Philosophical Magazine, 1846; Archives des Sciences physiques de Genève, janvier 1847, pages 338 et suivantes.

par l'aimant. Mes recherches n'étaient pas assez complètes à cette époque pour que je pusse me livrer à une discussion à ce sujet; mais on va voir, d'après le présent Mémoire, qu'il est nécessaire de prendre en considération l'action magnétique du milieu environnant.

L'expérience suivante de M. Faraday, dont il ne tira pas, je crois, les conséquences qu'il pouvait en déduire, me semble indiquer d'une manière évidente cette influence des milieux environnants. Si l'on suspend un petit tube rempli de protosulfate de fer assez étendu entre les pôles d'un électro-aimant, ce petit tube, dans l'air, prend la direction de la ligne des pôles. Plongé dans l'eau, il en est de même; mais dans une solution semblable à celle qu'il renferme, il est indifférent à l'aimant. Si on le plonge alors dans une solution plus concentrée, il se met à angle droit de la direction primitive, et, par conséquent, est repoussé par l'électro-aimant. Ainsi voilà un même corps qui est attiré dans l'air par les pôles d'un aimant, et repoussé par ces mêmes pôles lorsqu'il est plongé dans un liquide plus magnétique que lui. Ce résultat, analogue à ceux que j'ai obtenus, montre donc comment on doit entendre le mot de résultante.

Dans le numéro de février 1846 de la Bibliothèque universelle de Genève, se trouve l'extrait d'une Lettre de M. Faraday à M. de La Rive, dans laquelle il cite, pages 75 et 76, les résultats obtenus en plongeant un tube de verre dans différents milieux. A la page 76, on lit le passage suivant, que je transcris en entier, afin de montrer que les recherches faites par M. Faraday l'ont conduit à des résultats différents de ceux auxquels je suis arrivé: « La sixième par- » tie (dit M. Faraday) est consacrée à l'examen de l'action » des aimants sur les gaz. En apparence, cette action est » nulle, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune différence entre un » gaz et un autre, ni entre un gaz à l'état plus rare ct ce » même gaz à l'état plus dense. Quand on plonge un tube

» rempli d'air dans le mercure, dans l'eau, dans l'huile » ou dans l'alcool, l'air semble magnétique; il prend une » direction axiale et il est attiré. Lorsqu'il est plongé dans » une solution de fer métallique, de cobalt, de manganèse, » de cérium, de chrome d'une certaine force, il apparaît » alors sous la forme diamagnétique; il se dirige équatoriale-» ment et est repoussé. Sa place (à l'air) en réalité serait » donc entre la classe des corps magnétiques et la classe » des corps diamagnétiques. »

Or l'esset que M. Faraday attribue à l'air, dans ces expériences, appartient en partie au verre, mais en plus grande partie au milieu déplacé, comme je le démontrerai dans ce travail, et l'influence de l'air dans ces circonstances est insiniment trop faible pour être appréciée. Si M. Faraday eût examiné l'action exercée sur un tube de verre dans le vide et dans l'air, non plus en remarquant seulement si le tube se met axialement ou équatorialement avec la ligne des pôles des aimants, mais en mesurant avec soin les essets produits, il serait arrivé à des conclusions tout autres.

Depuis 1846, un grand nombre de Mémoires ont été publiés sur l'action du magnétisme. M. Sturgeon (1) a observé que des alliages de deux métaux, de cuivre et d'argent, étaient plus magnétiques que les métaux isolés. M. Weber (2) est parvenu à induire des courants électriques à l'aide de barreaux en bismuth sous l'influence d'un fort électro-aimant; le bismuth se comporte alors comme un barreau aimanté en sens inverse. M. Poggendorf a montré également, par d'autres expériences, que dans l'action d'un puissant électro-aimant sur un barreau de bismuth, celui-ci prend des pôles de même nom que les pôles en regard de l'électro-aimant. M. Bancalari a

<sup>(1)</sup> Electrical Magazine, juillet 1846; Bibliothèque universelle de Genève, novembre 1846.

<sup>(2)</sup> Bibliothèque universelle de Genève, mai 1848.

Ann. de Chim. et de Phys., 3º série, T. XXVIII. (Mars 1850.)

trouvé l'action répulsive d'un aimant sur la flamme d'une bougie, et M. OErsted a publié un travail (1) dans lequel il montre, comme l'avait déjà fait mon père avant lui, qu'une même substance, suivant sa distance à l'aimant, se met transversalement ou parallèlement à la ligne des pôles.

Je citerai, en terminant, les derniers Mémoires de MM. Faraday et Plucker, relatifs aux positions particulières que prennent certains cristaux par rapport à leurs axes, ceux-ci étant repoussés ou attirés par les pôles d'un aimant suivant la nature du cristal; mais ce sujet demande un nouvel examen.

## § I. — Méthode d'observation et appareils employés.

On voit, d'après l'exposé rapide que je viens de présenter, que non-seulement on a établi une distinction entre les corps attirés et les corps repoussés par l'aimant, mais encore que l'on a rapporté le magnétisme et le diamagnétisme à deux ordres de faits très-distincts, à deux causes dissérentes. En comparant les premiers résultats que j'obtins en plongeant les corps dans dissérents liquides, je sus amené à supposer que la même cause donnait lieu peut-être à des essets si divers, si l'on tenait compte de l'action des milieux environnants. Je sus ainsi conduit au principe suivant:

« Un corps placé à distance d'un centre magnétique est » attiré vers ce centre avec une force égale à la différence » qui existe entre le magnétisme spécifique de ce corps et » celui du milieu dans lequel il se trouve plongé. Ou, en » d'autres termes : l'action du magnétisme sur un corps » est la différence des actions exercées sur ce corps et sur » le milieu ambiant déplacé. »

(On donne le nom de magnétisme spécifique à la force

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XXV.

avec laquelle un volume 1 d'un corps est attiré par un centre magnétique dont la force est égale à 1 et situé à l'unité de distance.)

On peut rendre compte de ce principe à l'aide d'une démonstration analogue à celle qui est en usage pour prouver le principe d'Archimède:

Soit A un centre magnétique placé au milieu d'un espace rempli d'un fluide attirable à l'aimant. Dans cette position il se produira un certain état d'équilibre, d'après lequel chaque point de ce fluide sera en repos, et il n'y aura qu'un accroissement de pression à mesure que l'on s'approchera de A, pression exercée par le milieu qui sert à transmettre les actions magnétiques. D'après cela, si l'on considère une masse isolée M de ce fluide, cette masse sera attirée vers C, avec une force que l'on peut représenter par f; or, puisqu'il y a équilibre dans tous les points du milieu lorsque le fluide environne C, il est donc nécessaire que l'action du centre magnétique C, sur le fluide environnant M, donne une résultante égale à fet dirigée en sens inverse : cela équivaut à une répulsion égale à -f. Supposons maintenant que l'on substitue à la masse M une autre substance de même volume, la force attractive de M vers C sera plus grande ou plus petite que f, suivant que cette substance sera plus ou moins magnétique que le milieu; représentons cette force par F: la force en vertu de laquelle la masse se portera vers le centre C sera donc (F-f), la répulsion —f existant aussi bien dans ce cas que précédemment.

On peut également, par le raisonnement suivant, concevoir le principe énoncé plus haut:

Soient A, fig. 7, Pl. V, un centre magnétique, et M une masse sphérique d'un corps attiré vers le centre A par une force F. Supposons en outre que ce corps M soit placé dans un milieu indéfini, également influencé par l'aimant, mais avec une force proportionnelle f; F et f représentent les

font mouvoir le tube dans deux directions à angle droit.

L'extrémité supérieure K du tube, fig. 1 et fig. 1 bis, est munie d'un système, lequel sert à suspendre les fils de torsion au centre du tube, et permet de mesurer la torsion. Pour cela, on a fait roder l'un dans l'autre deux cylindres en cuivre; le cylindre intérieur est mastiqué au tube de verre GK, tandis que le cylindre extérieur tourne à frottement sur celui-ci. Un cercle divisé HH', de 8 centimètres de diamètre, est fixé au cylindre extérieur; à l'aide d'une tige KH' fixée solidement à la base du cylindre intérieur, et munie d'un vernier en H', on peut donc connaître de combien de degrés, ou de fractions de degré, on tourne le cercle HH', et, par conséquent, le cylindre extérieur en cuivre.

Le cercle HH' est percé à son centre d'une ouverture conique, de telle sorte qu'un petit bouton en cuivre N, dont la tige à la forme d'un cône, ayant sa base en haut, peut se mouvoir à frottement dans cette ouverture. Ce bouton et cette tige étant percés à leur centre d'un trou très-fin, on peut faire passer dans l'axe le fil de torsion dont on veut faire usage, et fixer ce fil au bouton à l'aide d'une petite plaque en cuivre que l'on visse extérieurement.

Il résulte de cette disposition que, l'extrémité supérieure du fil de torsion étant fixe, à l'aide de N on peut déjà donner un premier mouvement, et amener le fil dans une position quelconque; ensuite, au moyen du cercle divisé, on mesure la torsion que l'on fait subir au fil, en degrés et fractions de degré. La cage de cette balance de torsion est ouverte en avant et en arrière de la fig. 1; deux lames de verre, glissant à coulisse dans le bois, ferment ces deux côtés. Mais, comme on l'a indiqué, fig. 2, une planche ferme presque entièrement les faces des deux autres côtés, à l'exception des ouvertures SS, munies de verre, servant à éclairer les objets à l'intérieur.

Cette balance de torsion est en outre sixée solidement sur

l'électro-aimant avec de la cire molle, afin que les mouvements que l'on communique au cercle HH', en mesurant les torsions, n'occasionnent aucun dérangement dans le reste de l'appareil.

A droite et à gauche de cette balance de torsion sont deux masses de fer doux C, C', sig. 1, 2 et 3, de forme prismatique, comme l'indique la sig. 2. Leur face inférieure est un carré de 13 centimètres de côté, et leur face supérieure un rectangle de 3 centimètres de largeur et de même longueur que la base. Ces masses de fer reposent sur chacune des extrémités de l'électro-aimant, de telle sorte que les faces supérieures ont une aimantation très-énergique, lorsque l'électro-aimant s'aimante lui-même.

Les faces supérieures sont exactement de niveau avec la base de la balance de torsion. En plaçant donc sur ces masses de fer deux barreaux D, D', également en fer doux, de 3 centimètres d'épaisseur et de même hauteur, on accumule une grande force magnétique sur les extrémités en regard de ces barreaux.

Deux petits barreaux en fer doux E, E', de même section que les précédents, et qui ne sont destinés qu'à être dans leur prolongement, sont fixés solidement sur le socle F de la balance de torsion. Ils traversent même les faces en bois X et Y, et viennent se mettre en contact avec les extrémités des barreaux D et D'.

Ces deux barreaux E, E', dont les faces en regard aux extrémités sont à 3 centimètres de distance, ne sont pas dans le prolongement l'un de l'autre; les fig. 2 et 3 indiquent leur position. Ils sont rejetés, l'un à droite, l'autre à gauche, de manière que les faces latérales en regard, parallèles à l'axe d'aimantation, soient éloignées de 3 millimètres l'une de l'autre. Les deux barreaux D, D', qui sont dans le prolongement de E et de E', et, par conséquent, les deux masses C et C', doivent donc être un peu excentriques.

Cette disposition est nécessaire pour que les petits barreaux, tels que ab, fig. 3 (de moins de 3 millimètres de diamètre), lesquels sont suspendus au fil de torsion, soient situés entre les plans q et q', et pour que les attractions ou les répulsions puissent se mesurer facilement.

On voit donc, en définitive, que l'appareil revient à mesurer par la torsion le nombre de degrés dont il faut tordre un fil métallique pour ramener, dans sa première position d'équilibre, une aiguille ab, fig. 3, ou attirée ou chassée. Mais j'ai rencontré dans cette détermination des difficultés d'expériences que je n'ai pu lever que par les dispositions suivantes.

D'abord, il faut que le corps suspendu soit seul influencé par l'aimant; il est donc nécessaire de le suspendre par le moyen le plus simple et le moins susceptible de donner des causes d'erreurs. Pour cela, j'ai pris du fil d'argent très-fin, de o<sup>mm</sup>,045 de diamètre, et pesant 21 milligrammes le mètre, à l'aide duquel j'ai fait deux boucles, comme cela est représenté, fig. 4 et 5. Je l'ai attaché en f au fil de torsion, quand ce n'était pas le fil lui-même qui servait à faire ces boucles. Cette méthode de suspension est préférable à tous les étriers que l'on peut employer.

Une seconde cause d'erreur résulte des oscillations continuelles de l'extrémité du fil et du barreau ab. Pour amortir ces oscillations sans gêner la torsion, j'ai fait usage du procédé de Coulomb: j'ai pris une petite sphère de plomb p, fig. 4 et 5, à laquelle est soudée une toute petite boucle z en fil de platine; à cette boucle passe un fil de cocon double hz, qui est attaché également en boucle, et passe au milieu du barreau ab, de façon que la sphère de plomb soit suspendue à 1 centimètre ou  $1\frac{1}{2}$  centimètre de ab. Ensuite, j'ai placé, au dehors de ce barreau, un petit vase cd, que l'on remplit d'eau, ou d'eau saturée de chlorure de calcium. La boule p plongeant dans cette eau, les oscillations de ab sont amorties, et cependant la force de torsion du fil reste

la même, le poids qui tend le fil ne changeant nullement cette force de torsion; ab est donc aussi sensible aux effets du magnétisme. J'avais craint d'abord que la matière de la sphère p n'exerçât une influence sur les résultats, si cette sphère n'était pas tout à fait sphérique; alors j'ai fait usage de sphères en zinc, le zinc ordinaire n'étant que peu sensible aux effets du magnétisme. Mais en expérimentant, avec ou sans sphère, je me suis convaincu qu'avec les sphères de plomb bien calibrées, aucune perturbation n'était apportée aux observations, qui, au contraire, se faisaient avec plus de précision. Les balles de plomb dont je me suis servi pèsent à peu près 4<sup>gr</sup>,5. J'indiquerai les dimensions de celles que j'ai employées dans chaque expérience.

Ainsi les oscillations dues au fil métallique étant éteintes par ce procédé, et le mode de suspension étant rendu aussi délicat qu'on pouvait l'espérer, il ne reste plus qu'à indiquer comment j'ai examiné les mouvements des petits barreaux, tels que ab, fig. 1 et 3.

Je me suis servi d'un microscope L, grossissant de 10 à 20 diamètres, et fixé à un des côtés de la balance de torsion. Ce microscope porte au foyer de l'oculaire un micromètre. On trace sur chaque extrémité des barreaux ab une croix, comme c'est indiqué, fig. 5, soit avec un crayon, soit avec une lime, suivant la substance du barreau, et l'on vise avec le microscope de façon à apercevoir le point de croisement des deux traits. Alors on tourne le cercle divisé supérieur HH', fig. 1, jusqu'à ce que ce point de croisement soit sur le fil du milieu du micromètre de l'oculaire, et on est sûr d'être au zéro de l'appareil, et de ramener toujours l'aiguille ab dans la même position relative.

On a placé le microscope L, fig. 3, de façon que le plan vertical passant par le microscope et par l'aiguille fasse un angle de 20 degrés à peu près avec le plan vertical, parallèle à D et à D'. Cette disposition permet de saisir immédiatement s'il y a une attraction ou une répulsion exercée

de la part de l'aimant sur l'aiguille, et d'en mesurer l'effet par la torsion.

Il est facile de chercher les actions produites dans dissérents liquides. Il suffit de soulever le bouton N, fig. 1 et 1 bis, d'enlever le petit vase cd, et de glisser entre les deux barres de fer E, E', une cuve parallélipipédique en verre à faces parallèles, telle que la représente la fig. 6, de sorte que chaque grande face soit perpendiculaire à la direction du microscope. Les petites cuves employées avaient 3 centimètres de hauteur, 5 centimètres de largeur et 3 d'épaisseur. Il est seulement nécessaire de changer la position de l'oculaire dans le microscope, pour avoir toujours au foyer l'image du point de croisement des traits tracés sur ab; mais cela ne change en rien les positions respectives de l'aiguille ab et du microscope L. On peut mettre dans ce vase, fig. 6, les liquides dans la masse desquels on veut plonger les diverses substances, et le liquide lui-même, par sa résistance sur ab et sur p, amortit les oscillations.

L'appareil étant décrit avec soin, je n'ai presque rien à ajouter pour faire comprendre la méthode d'observation. Cette méthode consiste à disposer en barreaux de 25 millimètres de longueur et de 2, 3, 4, 5 millimètres de diamètre, et même plus, les substances sur lesquelles on veut opérer, et à placer le petit barreau ab suspendu comme il vient d'être dit, de façon que le point de croisement des traits marqués sur une des extrémités vienne coïncider avec le trait central du micromètre situé au foyer de l'oculaire du microscope L. A cet esset, on se contente de tourner le bouton N, sig. 1 et 1 bis; puis on fait passer un courant dans l'électro-aimant, et l'aiguille se trouve déviée dans un sens ou dans l'autre, suivant qu'il y a attraction ou répulsion de la part des pôles de l'aimant sur l'aiguille : il n'y a pas d'équivoque. On tord le fil de torsion en sens inverse avec le cercle HH', et on mesure le nombre de degrés nécessaire pour ramener le point de croisement au centre du microscope. La force de torsion étant proportionnelle à l'angle

de torsion, on a la mesure exacte de l'effet dû à l'aimantation. Mais pour en conclure l'action exercée sur le barreau ab, il faut changer l'aimantation dans l'électro-aimant à l'aide d'un commutateur situé dans le courant, et mesurer de nouveau l'effet produit. On trouve presque toujours la même torsion. Ensuite on tourne le cercle HH' de 180 degrés, et on répète les mêmes opérations sur l'autre extrémité du barreau ab. On prend la moyenne des quatre déterminations.

Lorsque l'appareil est bien centré, ce que l'on voit quand le centre de la sphère p correspond avec le centre du support F, et que ab se trouve convenablement suspendu, alors les nombres sont sensiblement les mêmes dans ces quatre opérations. Je les ai toujours faites dans les expériences précises, afin de corriger le défaut de centrage des deux cylindres en cuivre K, fig. 1 et 1 bis. On peut même faire quatre séries d'observations sur chaque extrémité, en tournant le bouton N de 90 degrés chaque fois, et faisant correspondre le zéro successivement à 0, 90, 180 et 270 degrés du cercle HH'. J'indiquerai dans le cours de ce Mémoire comment chaque résultat a été trouvé.

Il y a une autre cause d'erreur qui, pendant longtemps, m'a empêché de me rendre compte des dissérences observées, le même jour, sur la même substance. Elle est relative au changement d'intensité des piles employées pour faire fonctionner les électro-aimants. Comme il est nécessaire d'agir avec une grande force, j'ai fait usage de couples de Bunsen, plus énergiques que ceux à sulfate de cuivre; mais ils n'ont pas une intensité constante : l'intensité augmente environ pendant un quart d'heure, quelquefois plus, après qu'on vient de les charger, puis elle décroît ensuite, le décroissement devenant de plus en plus faible à mesure que la pile s'affaiblit. Ayant eu besoin d'opérer souvent avec 30, 40 éléments fortement chargés, j'ai placé dans une pièce éloignée de l'électro-aimant une boussole des sinus de Breguet, parfaitement construite et donnant la minute; un fil de 3 millimètres de diamètre a été enroulé sculement

une sois autour du cercle, et a été parcouru par le même courant que l'électro-aimant. Par ce moyen, j'ai pu avoir des déviations de 30 à 50 et 60 degrés de la boussole à 1 minute près, et connaître exactement l'intensité du courant à l'instant où j'opérais dans la balance de torsion, fig. 1.

Ce procédé, que j'ai décrit aussi succinctement qu'il m'a été possible, m'a donné des résultats très-précis, comme on pourra en juger d'après les tableaux que je rapporterai plus loin, et m'a permis de pouvoir établir le principe énoncé au commencement de ce paragraphe. J'ai préféré ce mode d'expérimentation à tout autre, car on sait combien sont exactes et précises les mesures obtenues à l'aide de la torsion, et, en outre, on est toujours certain de placer les substances dans les mêmes positions relatives. J'ai presque toujours fait usage du fil d'argent le plus fin que l'on puisse se procurer dans le commerce ; le mêtre pèse 21 milligrammes à peu près, et son diamètre mesuré directement est omm,045. J'ai varié la longueur du tube GH, fig. 1, depuis 20 jusqu'à 60 centimètres. Le fil d'argent conserve bien sa torsion et revient au zéro après des déviations de 180 degrés et même plus. Mais plus loin, à 360 degrés et davantage, on dépasse la limite d'élasticité, et il faut tenir compte du déplacement du zéro. Pour des effets plus faibles, j'ai fait quelques déterminations avec des cheveux, mais alors il faut toujours expérimenter dans les mêmes conditions d'humidité; en somme, ce dernier mode d'opération doit être rejeté.

§ II. — Attractions et répulsions exercées par les aimants sur les liquides et solides non cristallisés.

Il était important de s'assurer d'abord de quelle manière varie l'intensité de l'action exercée par l'électro-aimant sur de petites aiguilles telles que ab, lorsque l'intensité du courant, mesurée par la boussole des sinus, varie dans des limites déterminées.

Le corps qui est repoussé avec le plus d'énergie par un aim le bismuth; puis viennent d'autres métaux, tels que le plomb, etc. Le soufre, le sélénium, le phosphore, la cire blanche très-pure, sont également repoussés, mais à un moindre degré. Quant au verre, il est en général attiré: il en est de même de quelques métaux, tels que le platine; mais n'ayant pu me les procurer à l'état de pureté parfaite, je ne donnerai pas le nombre qui exprime leur magnétisme spécifique.

On a pris des petits barreaux de plusieurs de ces substances repoussées par les pôles magnétiques, et, après les avoir disposés comme cela est représenté, fig. 4 et 5, on a opéré, comme il a été dit plus haut, dans l'appareil dessiné, fig. 1.

Les résultats suivants ont été obtenus avec un barreau de soufre pesant 840 milligrammes et long de 25 millimètres. Le fil de torsion était un fil d'argent, semblable à celui dont nous avons parlé, et long de 70 centimètres. Ce soufre, très-pur, a été fondu dans un tube de verre, et l'on a enlevé le cylindre avec précaution lorsqu'il a été refroidi; puis ensuite on a fait, avec un crayon noir, une croix sur chaque extrémité, afin de pouvoir viser le point de croisement avec le microscope L.

En agissant successivement à l'aide de 20 couples, 17 couples, 14 couples et 10 couples, on a eu, pour moyenne de la répulsion dans l'air:

RÉPULSION mesurée par la torsion du fil d'argent.	ANGLE : mesuré par la boussole des sinus.	ou sinus de l'angle i, le rayon étant 10.
— 33, <sub>00</sub>	37.13	6,048
- 25,65	32. 2	6,048 5,304
<b>– 24,30</b>	31.12	5,180
- 15,05	23.50	4,041

Répulsion du soufre dans l'air.

On voit que l'action ne varie pas proportionnellement à l'intensité de la force, mais bien sensiblement au carré de la force. En esset, si l'on forme les carrés des nombres de la troisième colonne, et qu'on divise les nombres de la première par les carrés des intensités, on a:

GARRÉS DES SINUS,	QUOTIENT DES RÉPULSIONS
OU	par
des intensités.	le carré des intensités.
36,58	0,902
27,60	0,929
26,84	0,906
16,33	0,922

Les résultats suivants ont été obtenus avec un barreau en bismuth très-pur, de 25 millimètres de longueur, pesant 1gr, 933. On l'a coulé également dans un tube de verre, afin de l'avoir bien cylindrique. On l'a plongé dans l'eau, en disposant le barreau comme cela est représenté, fig. 6:

Répulsion du bismuth dans l'eau.

RÉPULSIONS MOYENNES.	ANGLE i.	SIN <sup>2</sup> i, le rayon étant 10.	quotient de la répulsion par le carré du sinus.
- 312,1	40. 2	41,38	7,54
- 107,35	21.52	13,87	7,74
- 32,1	11.45	4,15	7,74

La répulsion varie donc, à très-peu près, comme le carré de l'intensité du courant qui circule dans l'électro-aimant. Cette loi, que je n'ai pas cherché à vérifier pour de plus grandes différences d'intensité, donne des résultats précis, pour de faibles différences, et peut servir, par conséquent, à comparer les effets produits et à les ramener dans les mêmes conditions, puisque avec des courants énergiques il n'est pas possible d'avoir une pile dont l'intensité reste constante pendant quelque temps.

On conçoit comment ces effets doivent varier proportionnellement au carré de l'intensité magnétique. En esset, un aimant d'une intensité i, exerçant une action sur une molécule placée à une distance 1, doit développer, par influence, une sorce représentée par  $\pm$  mi sur cette molécule, m étant un coefficient constant. Or l'esset qui résulte de l'action de l'aimant étant le produit de l'intensité magnétique et de l'intensité de la sorce développée dans la molécule, sera

$$i \times (\pm mi)$$
 ou  $\pm mi^2$ .

Ce raisonnement peut s'appliquer à l'aimantation ordinaire du fer doux, pourvu que le fer n'ait pas de force coercitive, et ne s'aimante que par influence. Pour vérifier s'il en est ainsi, j'ai placé près de l'électro-aimant, fig. 1, d'un côté, un petit barreau de fer doux, de 5 centimètres de longueur, suspendu à un fil de cocon; de l'autre, une aiguille d'acier aimantée à saturation. Le méridien magnétique étant dans le plan CD, C'D', l'aiguille aimantée et le barreau en fer doux ont été mis dans le prolongement des deux barreaux D et D', à 4 décimètres de distance. On a aimanté l'électro-aimant, de manière que son action ait lieu dans le même sens que celle du globe terrestre sur l'aiguille aimantée. L'aiguille aimantée devait donc mesurer l'intensité de l'aimantation de l'élecro-aimant. On a eu:

TEMPS d'une oscillation de l'aiguille aimantée.	TEMPS d'une oscillat. du barreau de fer doux.	ANGLE i de la boussole des sinus.	SIN <i>i</i> , le rayon étant 10.	SIN <sup>2</sup> i
L'aiguille aiman- tée oscillant sous l'influence de la terre et de l'électro-aimant non aimanté.	**	"	"	"
",29 1,10 0,91 0,82	0,88 0,60 0,50	9. 0 12.26 16 2 23. 5	1,564 2,153 3,261 3,921	2,447 4,637 10,635 15,372

Si par la formule

$$t^2 = \frac{A}{F}$$

on cherche la force F qui fait osciller l'aiguille aimantée et le barreau de fer doux, en retranchant des nombres obtenus pour l'aiguille aimantée l'action de la terre, on a, en faisant A = 10:

ANGLES i.	ACTION exercée sur l'aiguille aimantée.	ACTION exercée sur le fer doux.	RAPPORT des actions de l'aiguille à l'intensité du courant.	RAPPORT des actions du fer doux au carré de l'intensité.
9. 0	5,1396	6,8306	3,29	2,79
12.26	7,3942	12,9132	3,43	2,78
19. 2	11,2070	27,7777	3,44	2,61
23. 5	14,0106	40,0000	3,57	2,60

Ainsi l'action exercée sur l'aiguille aimantée est sensiblement proportionnelle à l'intensité du courant, et sur le barreau en fer doux au carré de l'intensité. Comme les oscillations de l'aiguille aimantée mesurent la puissance magnétique de l'électro-aimant, il en résulte qu'à une certaine distance la force exercée par un puissant pôle magnétique sur un barreau de fer doux varie proportionnellement au carré de l'intensité magnétique.

Je n'ai rapporté ces résultats que pour montrer, surtout entre certaines limites d'intensité, que les attractions magnétiques varient dans le même rapport que les répulsions magnétiques, c'est-à-dire en raison directe du carré de l'intensité magnétique, et, par conséquent, en raison inverse de la quatrième puissance de la distance.

M. Plucker a annoncé, dans un Mémoire déjà cité (Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, tome XXVIII, page 504), que ce que l'on a nommé diamagnétisme, ou la répulsion, ne varie pas dans les mêmes rapports que le

magnétisme, ou l'attraction. Mais les résultats précédents, ainsi que tous ceux qui suivent, ne sont pas favorables à cette assertion. Les expériences que M. Plucker cite, analogues à celle dont il a bien voulu me rendre témoin, savoir qu'un petit barreau en charbon, qui se met dans la direction de la ligne des pôles d'un puissant électro-aimant, se place à angle droit quand on élève ce petit barreau audessus de l'électro-aimant, ne me semblent nullement concluantes. En esset, mon père a montré, le premier, que des substances faiblement magnétiques peuvent se mettre dans toutes sortes de positions par rapport à la ligne des pôles d'un barreau aimanté (1), et M. OErsted a étudié dernièrement des effets du même genre. C'est, je crois, une question de direction de résultante, laquelle doit être trèsdissicile à déterminer, si l'on remarque combien est complexe la distribution du magnétisme dans les fers doux placés sur d'énormes électro-aimants; mais dans les conditions où j'ai opéré, par la méthode que j'ai décrite, comme on va en avoir des exemples plus loin, j'ai toujours trouvé que l'attraction exercée sur certains corps suivait la même loi que la répulsion exercée sur d'autres.

Le but que je me suis proposé, d'après l'énoncé du principe cité page 290, étant d'examiner les actions magnétiques exercées dans différents milieux, je rapporterai quelques-uns des résultats obtenus, en mesurant les attractions ou répulsions produites dans ces diverses circonstances.

Les exemples que j'ai cités plus haut montrent que l'on peut toujours ramener à l'intensité i les répulsions ou attractions mesurées dans l'appareil représenté fig. 1, Pl. V, ces forces étant proportionnelles au carré de l'intensité magnétique; ainsi les résultats sont toujours comparables.

Je rapporterai d'abord deux séries d'expériences faites

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 2<sup>e</sup> série, tomes XXV et XXXVI. Ann. de Chim. et de Phys., 3<sup>e</sup> série, 7. XXVIII. (Mars 1850.)

en mesurant l'action du magnétisme sur des barreaux de soufre et de cire blanche placés dans dissérents liquides.

Les tableaux n° I et n° II, annexés à ce Mémoire, indiquent les résultats des moyennes prises sur les deux extrémités de chaque barreau. Les liquides employés dans ces deux expériences sont:

•	Densites.
Eau	I
Dissolution de chlorure de sodium, nº 1, saturé à 10°	1,2084
Dissolution de chlorure de magnésium concentrée	1,3197
Dissolution de sulfate de nickel très-pur	1,0827
Dissolution de protochlorure de ser concentré, nº 2,	
préparé par l'acide chlorhydrique et le fer	1,4334
Dissolution de persulfate de fer	1,1587

On voit (d'après les tableaux I et II) que les forces proportionnelles qui expriment les actions de l'aimant, sont :

MILIEUX ENVIRONNANT LES BARREAUX.	BARREAU de soufre.	BARREAU de cire
Air.  Eau.  Dissol. de chlorure de magnésium concent.  Dissolution de sulfate de nickel  Dissolution de protochlorure de fer concentré no 2	+ 0,0649 - 2,6060	- 0,3485 + 0,2647 + 0,3816 - 1,6733

Le signe + indique une attraction, et le signe - une répulsion.

Ce tableau montre immédiatement combien est grande l'influence du milieu où se trouve plongée la substance soumise à l'action de l'aimant. En effet, dans les milieux magnétiques, tels que le sulfate de nickel et le protochlorure de fer, les répulsions du barreau de soufre sont trois et soixante fois plus grandes que dans l'air. En outre, la répulsion du soufre s'est changée en attraction dans le chlorure de magnésium. Quant au barreau de circ, il est attiré dans

l'eau et dans le chlorure de magnésium, et repoussé dans l'air et le sulfate de nickel.

En appelant V le magnétisme spécifique, à volume égal, d'une substance, chaque effet, d'après le principe énoncé page 290, doit être la différence entre le magnétisme spécifique du corps et celui du milieu environnant. On aura donc:

En retranchant donc les équations membre à membre, on aura les valeurs des effets produits sur les différentes substances dans l'air : ce sont les magnétismes spécifiques à volumes égaux dans l'air.

Afin d'avoir un terme de comparaison fixe, j'ai rapporté toutes les déterminations au magnétisme spécifique de l'eau dans l'air, que j'ai pris égal à — 10, l'eau étant repoussée par l'aimant dans l'air et dans le vide. On a, d'après cela:

Avec le soufre:

	Par rapport à l'eau.
$V_{\text{souire}} - V_{\text{air}} = 0,9038$	<b>—</b> 11,25
$V_{\text{eau}} \cdot \dots - V_{\text{air}} = - 0,8034$	<del>-</del> 10
$V_{\text{chlorure de magnésium}} \dots - V_{\text{air}} = - 0,9687$	- 12,06
$V_{\text{sulfate de nickel}} \cdots V_{\text{air}} = + 1,7022$	+ 21,19
$V_{\text{protoc.'de fer, n' 2, concentré}} - V_{\text{air}} = + 52,8822$	+658,2
Avec la cire:	
$V_{cire} - V_{air} = - o,3485$	<b>- 5,68</b>
$V_{\text{eau}} - V_{\text{air}} = - 0.6132$	<del>-</del> 10
V <sub>chlorure de magnésium</sub> . — V <sub>air</sub> = — 0,7299	- 11,91
$V_{\text{sulfate de nickel}} \cdots V_{\text{air}} = + 1,3248$	+ 21,60
	20.

On voit que les nombres se rapportant aux mêmes substances, l'eau, le chlorure de magnésium et le sulfate de nickel, sont sensiblement les mêmes avec les deux barreaux de soufre et de cire; ce qui vérifie le principe que j'avais énoncé plus haut, savoir : qu'un corps plongé dans un milieu est attiré par un centre magnétique avec la différence des actions exercées sur des volumes égaux du corps et du milieu déplacé.

Pour avoir les actions exercées sur les substances dans le vide, il faudrait saire une légère correction, que j'indiquerai dans le § IV, et qui est relative au magnétisme de l'air. Cette correction consisterait à retrancher de tous les nombres indiqués dans la dernière colonne, une quantité constante qui ne s'élève guère qu'à 1/30 de la valeur de la répulsion de l'eau dans l'air, c'est-à-dire de 1/3 de 10. Si l'on voulait connaître les actions exercées sur des poids égaux de substance, il suffirait de diviser les nombres précédents par les densités. Tous ces résultats ont été obtenus à la température ordinaire; mais la chaleur peut modifier ces essets, puisque les substances sortement magnétiques, comme le fer, le nickel et le cobalt, perdent presque brusquement leur excès de vertu magnétique à des températures différentes; cette température est 400 degrés pour le nickel, le rouge-cerise pour le fer, et le blanc éblouissant pour le cobalt. Je compte étudier avec soin ces, changements dans un prochain travail.

J'appellerai encore l'attention sur les deux liquides magnétiques qui sont cités dans ces deux premières séries d'expériences, c'est-à-dire le sulfate de nickel et le protochlorure de fer très-concentré n° 2, parce que ces deux liquides, que j'ai souvent employés, m'ont servi à comparer les effets produits sur les diverses substances et sur l'eau; en outre, le second est le liquide le plus magnétique dont j'aie fait usage.

Les résultats dont je parlerai ensuite ont été obtenus

par un procédé analogue à celui que j'ai décrit, et ont été calculés par la méthode des observations croisées, en rapportant à chaque instant les déviations à celles qui ont lieu dans l'air, afin d'éliminer les variations d'intensité de la pile. Il est nécessaire de supposer que, la pile fonctionnant continuellement, l'intensité diminue de façon à ce que, dans un intervalle assez court, cette diminution puisse être considérée comme proportionnelle au temps. En opérant d'abord avec 30 couples, puis avec 20 couples, à l'aide d'un barreau en soufre, on a eu les résultats consignés dans le tableau n° III annexé au Mémoire, résultats qui conduisent aux conséquences suivantes, en rapportant tout à la répulsion de l'eau dans l'air, prise égale à 10:

			Avec	Avec		
		<b>3</b> o	élémen <b>ts</b>	. 20 éléments	. <b>N</b>	loyenne.
V <sub>soufre</sub> · · · · · · —	$V_{air} =$		10,96	- 10,96		10,96
V <sub>eau</sub> —	$V_{air} =$		10	<b>— 10</b>		10
V <sub>sulfate de nickel</sub> . —	$V_{air} =$	+	22,17	+ 21,10	+	21,63
V protochlorure de fer étendu, n° 3	$V_{air} =$	+	91,81	+92,05	+	91,93
Vpersulfate de fer · —	$V_{air} =$	+ :	132,61	»	+	132,61
V <sub>eau salée, n° 1</sub> · · · .	$V_{air} =$		11,19	v	_	11,19
V <sub>chlor. de magnésium</sub> —	$V_{air} =$		12,17			12,17
Valcool ordinaire —	$V_{air} =$	-	8,50	<b>))</b>		<b>8,5</b> 0

On voit que l'intensité du courant ne change pas les résultats obtenus, et que les nombres exprimant la répulsion ou l'attraction dans l'air d'un volume 1 d'un des liquides employés, sont les mêmes que par la première méthode.

Les deux séries d'expériences, dont les résultats moyens sont consignés dans le tableau n° IV, ont été faites le même jour : la première avec un barreau de soufre analogue aux précédents, et la seconde avec un petit tube de verre également de 25 millimètres de longueur, de 3<sup>mm</sup>, 5 de diamètre extérieur, et pesant 236 milligrammes. Ce tube avait été fondu et arrondi à ses deux extrémités. On a comparé ces

deux substances à une série de mêmes liquides, afin de voir si le soufre, qui est une des substances repoussées par un aimant, et le verre, qui est attiré, donnent les mêmes résultats. On a opéré par la méthode des observations croisées, et l'on s'est contenté de mettre dans le tableau la répulsion ou l'attraction moyenne de chaque substance dans le milieu ambiant, et l'effet qui serait produit dans l'air au même instant.

## On trouve alors:

Avec le soufre. Avec le verre.  $V_{\text{soufre}}$  .... —  $V_{\text{air}}$  = — 11,89  $V_{\text{verre}}$ .....  $-V_{\text{air}}$ W 7,92  $V_{\text{eau}} - \cdots - V_{\text{air}} = -$ 10,  $V_{chlorure de sodium, n^{\circ} 2} - V_{air} = -$ 10,9 — 10,**5**9  $V_{\text{chlorure de celoium, n° 2}} - V_{\text{air}} = - 11,79$ 11,44  $V_{alcool\ rectifié.} - V_{air} = -$  7,85 7,92  $V_{\text{projosulfate de fer, n° 1'}} - V_{\text{air}} = + 208,32$ + 214,0

Ainsi les différences sont à peu près les mêmes, quoique le tube de verre soit attiré dans toutes les dissolutions dont on a fait usage, à l'exception de celle de protosulfate de fer, et que le soufre soit repoussé dans toutes les dissolutions.

Le tableau no V, qui est le dernier que je rapporterai à ce sujet, conduit aux valeurs suivantes:

On peut remarquer que le nombre qui exprime la répulsion du soufre est plus faible que dans les expériences précédentes. Cela provenait-il de l'échantillon qui était moins pur, ou peut-être du fil de suspension qui, étant un peu attiré, diminuait légèrement la répulsion? Je n'en sais rien. Je mettrai cependant de côté ces résultats pour ce motif, tous

les autres m'ayant donné par le soufre un nombre plus fort que celui de l'eau.

Les résultats précédents vérifient donc le principe dont nous sommes partis, qu'une substance plongée dans un liquide est attirée par un aimant, avec la différence des actions exercées sur elle et sur le même volume de liquide déplacé, et qu'il doit y avoir répulsion quand le milieu ambiant est plus magnétique que la substance. Je vais indiquer actuellement les intensités d'attraction ou de répulsion de quelques substances solides et liquides, pour montrer entre quelles limites les effets sont compris; je ne suis pas assez certain de la pureté de la plupart des corps solides que j'ai essayés en dehors de ceux qui sont compris dans le Mémoire, pour que les nombres que j'indiquerai puissent représenter très-exactement leur magnétisme spécifique.

Voici, du reste, les conclusions auxquelles j'ai été conduit en discutant diverses séries d'expériences, et les nombres qui ossrent assez de certitude pour représenter les essets constants que l'on peut obtenir avec les mêmes préparations.

Parlons d'abord des solides. Le fer, le nickel et le cobalt d'un côté, de l'autre le bismuth, présentent les deux extrêmes. de la série des solides magnétiques, quoique entre les deux extrêmes il se place un grand nombre de composés attirés ou repoussés par les aimants; cependant je crois qu'il existe une disposition moléculaire dans les trois premiers métaux, qui exagère singulièrement les effets d'aimantation que l'on observe sur les autres substances.

Dans un premier Mémoire sur le magnétisme, j'ai été conduit à ce fait, que le nickel, le fer et le cobalt, doux à la température ordinaire, avaient sensiblement le même magnétisme spécifique à poids égal. Après ces composés, les corps les plus magnétiques que j'aie essayés sont les oxydes de fer. J'ai aussi pu me procurer du chrome et du manganèse qui m'ont donné, pour les actions magnétiques

rapportées au ser :

Fer	1000000
Chrome	<b>250</b>
Manganèse	1137

Mais ces substances étaient-elles pures? Je n'en sais rien; aussi je n'insiste pas sur les résultats. Il en est de même du platine, qui se comporte comme corps assez magnétique. De l'éponge de platine purifiée et frappée en barreau, m'a présenté un pouvoir magnétique assez fort.

L'argent et l'or que j'ai eus à ma disposition ont été faiblement attirés par l'énorme électro-aimant que j'ai décrit; quant au zinc et à l'antimoine, ils sont repoussés, le premier faiblement, le second plus énergiquement. Mais le bismuth est la substance qui est repoussée avec le plus d'énergie.

J'ai fait plusieurs déterminations pour comparer la répulsion de quelques échantillons de bismuth avec celle de l'eau prise comme terme de comparaison. J'ai d'abord observé qu'en le comparant avec la dissolution du protosulfate de fer, no 1, obtenue en saturant à froid de l'eau avec du sulfate de fer cristallisé du commerce, le bismuth était près de deux fois plus repoussé dans ce liquide que dans l'air. Ainsi on a eu, en ramenant à la même intensité:

$$V_{\text{bismuth}} - V_{\text{air}} = -104,0$$

$$V_{\text{sulfate}} - V_{\text{air}} = +102,6$$

Or, comme nous avons vu que le pouvoir de ce protosulfate était de + 211,16, celui du bismuth sera — 214,04.

J'ai eu aussi, en le comparant au sulfate de nickel, dont le pouvoir, par rapport à l'eau, est de + 21,6:

	TORSION.	ANGLE i.	sin² i.	TORSION divis <del>ée</del> par sin <sup>2</sup> i.
Bismuth dans l'air Bismuth dans l'air	• 1	31.10 30.50	26,78 26,27	- 9,0515 - 8,9836 Moy. 9,0175
Bismuth dans le sulfate de nickel	<b>— 253,</b> 0	30.22	25,56	— 9 <b>,897</b> 5

Sachant que  $\frac{V_{\text{sulf. nickel}} - V_{\text{air}}}{V_{\text{eau}} - V_{\text{air}}} = \frac{+21,6}{-10}$ , il est facile d'en déduire le pouvoir du bismuth que l'on trouve être—221,2. Le nombre donné par cet échantillon se rapproche beaucoup du précédent.

J'ai réuni dans le tableau n° VI, à la fin de ce Mémoire, quelques déterminations relatives au phosphore, au sélénium et au plomb d'œuvre. Ces déterminations conduisent aux nombres suivants :

Eau	Veau	-	$\mathbf{V}_{\mathtt{air}}$	=		10
Zinc ordinaire	Vzinc		$V_{air}$	=		2,5
Cire blanche	V <sub>cire</sub>		$v_{\mathtt{air}}$	=		5,68
Soufre sublimé, puis fondu	V <sub>soufre</sub>		$v_{\mathtt{air}}$	=		11,37
Plomb d'œuvre	$V_{plomb}$	_	$\mathbf{V}_{\mathtt{air}}$	=		15,28
Phosphore	$\mathbf{V}_{ ext{phosphore}}$		$\mathbf{V}_{\mathtt{air}}$	=		16,39
Sélénium	V sélénium.		$\mathbf{V}_{\mathtt{air}}$	=	_	16,52
Bismuth	V <sub>bismuth</sub>	_	$\mathbf{V}_{\mathtt{air}}$	=		217,6

Les valeurs relatives au zinc et à la cire blanche étant plus faibles que celles qui se rapportent à l'eau, ces substances doivent être attirées par l'aimant dans l'eau. Ils le sont également dans presque tous les liquides.

Tous ces nombres sont rapportés aux volumes; en les divisant par les densités, on aurait les pouvoirs magnétiques à égalité de poids.

Le bismuth est l'extrême de la série. Je n'ai pas mis dans ce tableau le verre, qui est magnétique, parce que les effets changent suivant les échantillons; je n'ai pas fait mention du carbone, car nous examinerons avec soin les effets auxquels donne lieu la condensation des gaz dans le charbon ordinaire.

Il est plus facile de déterminer le magnétisme spécifique des dissolutions que celui des corps solides, car on déduit par différence l'effet que ces dissolutions éprouvent de la part du magnétisme, l'action étant indépendante de la substance qui se trouve plongée dans le liquide, et du fil de suspension. Les nombres que j'ai indiqués dans ce paragraphe donnent une idée des limites entre lesquelles les actions sont comprises.

La plupart des liquides sont repoussés par les pôles de l'aimant, à l'exception des dissolutions de fer, de nickel, de cobalt, et de quelques autres métaux, lesquelles sont magnétiques et attirées à la manière du fer. Parmi ces dernières, celle dont l'attraction m'a donné le nombre le plus fort est la dissolution concentrée de protochlorure de fer, spécifiée sous le n° 2. M'étant servi de ce liquide comme terme de comparaison pour rapporter les effets produits sur les différents corps à ceux qui ont lieu sur le fer, j'ai fait, en outre de la détermination du tableau n° I, deux expériences avec le soufre et la cire, qui ont donné des nombres trèspeu différents:

		TORSION.	ANGLE I.	Sin <sup>†</sup> i, le rayon étant 10.	QUOTIENT de la torsion par le sin² i.
I	e sulfate de nickel.	<b>— 21</b> ,0	21.28 21.35	13,53	-1,5086 $-1,5521$ $-1,5303$
	e protochlorure de ntré nº 2	-495,0	21.28 21.37	13,57	-36,6318 $-36,4774$ $-36,5546$
Soufr	fate de nickel tochlorure	1		(	2,7468 4) -57,698

Sachant que le sulfate de nickel a un pouvoir de + 21,6, celui de l'eau étant - 10, et de plus que la cire et le soufre employés ont des pouvoirs représentés par - 5,68 et - 11,25, on forme facilement des équations du premier degré, d'où l'on déduit pour le protochlorure de fer concentré :

- + 646,60 au moyen de la cire,
- + 669,58 au moyen du soufre, + 658,20 avec un autre échantillon de soufre (tableau n° I). La moyenne des 3 déterminations est 658, 13.

On trouvera dans le tableau suivant quelques déterminations faites à l'aide de dissolutions, qui seront utiles dans le cours de ce Mémoire :

LIQUIDES ET DISSOLUTIONS SALINES.	DENSITÉS.	ACTION  de l'aimant sur  des  volumes égaux  de liquides  dans l'air,  ou valeur de  V—V  air.
Eau	I	- 10,00
Alcool concentré	0,8059	- 7,89
Sulfure de carbone	n	— 13,3o (*)
Dissolution de chlorure de sodium no 1	1 ,2084	11,28
Dissolution de chlorure de magnésium	1,3197	<b>— 12,05</b>
Dissol. de sulfate de cuivre cristall. du commerce	1,1265	+ 8,14
Dissolution de sulfate de nickel	1,0827	+ 21,60
Dissolution de protosulfate de fer no 1, préparé		
par le sulfate cristallisé du commerce	1,1923	+211,16
Dissol. de protosulfate de fer nº 3, préparé par		
l'acide sulfurique et le fer	1 - / - /	+180,22
Protochlorure de ser nº 3, préparé par l'acide	í	
chlorhydrique et le fer	, ,	+91,93
Idem. no 1		+360,70
Idem. nº 2 concentré	'	+658,13
Dissolution de persulfate de ser, peut-être avec	2	
léger excès d'acide sulfurique	1,1587	+137,70

<sup>(\*)</sup> La détermination relative au sulfure de carbone a été très-difficile à prendre, car l'évaporation du liquide à la surface donnait lieu à des courants qui faisaient osciller presque continuellement le cylindre de verre plongé dans l'intérieur. Cependant, le nombre — 13,3 ne me paraît différer que fort peu de la véritable valeur.

Les nombres relatifs à l'eau, à l'alcool, au chlorure de sodium, de magnésium, au sulfate de nickel et au protochlorure de fer ont été déterminés avec beaucoup de soin, ainsi que leurs densités, car ces valeurs nous serviront à comparer les effets d'attraction et de répulsion avec les phénomènes de polarisation circulaire magnétique.

§ III. — Comparaison des actions exercées par le magnétisme sur les solides et les liquides, et sur le fer métallique.

Les attractions et répulsions magnétiques étant toutes rapportées à l'eau, il suffit de connaître le pouvoir magnétique de l'eau par rapport au fer, pour donner une idée de la dissérence des essets produits sur les diverses substances et sur ce métal. Le liquide intermédiaire que j'ai choisi est celui qui m'a présenté les essets les plus énergiques; c'est le protochlorure de fer concentré n° 2, dont l'attraction magnétique est en moyenne + 658,13, celle de l'eau étant - 10. On ne peut comparer directement ce liquide au fer doux, sous forme de barreau; car l'intensité magnétique par influence, qui se développe dans un barreau de ser, n'est pas proportionnelle à la masse de la substance. Pour s'en convaincre, il suffit de suspendre entre deux pôles composés de deux barreaux aimantés, des petits barreaux en fer doux de même longueur et de diamètre dissérent. Si l'on compte les temps des oscillations de ces dissérents barreaux, on observe qu'ils oscillent d'autant plus vite, qu'ils sont d'un plus petit diamètre. Or, comme le moment d'inertie est proportionnel au poids, si la puissance magnétique était également proportionnelle au poids, tous les barreaux devraient osciller dans le même temps. Le résultat opposé auquel on est conduit, montre que l'intensité magnétique élémentaire est d'autant moindre, que l'on opère avec des barreaux plus pesants. Coulomb, qui a comparé au fer les actions exercées sur plusieurs métaux, a reconnu cette influence de la masse du barreau, et a vu, en outre, que lorsque les molécules de fer étaient fort éloignées, par exemple sous forme de limaille, on retombait sur la loi ordinaire. Ainsi, en faisant des mélanges de cire et de limaille, et moulant avec un même mélange, des petits barreaux de même longueur et de diamètre dissérent, ceux-ci oscillent tous dans le même temps entre des barreaux aimantés; de plus, les forces

d'oscillation des différents mélanges sont proportionnelles aux quantités de limaille renfermées dans la cire. Il est probable que, dans les barreaux de fer, l'influence qui s'exerce de molécule à molécule change la loi d'attraction que l'on observe quand les molécules sont éloignées. J'ai employé ce procédé, lequel consiste à faire des mélanges de limaille de fer et de cire, pour la comparaison des effets produits par le magnétisme sur les différentes substances citées précédemment. J'avais d'abord fait usage de fer réduit de l'oxyde par l'hydrogène, mais j'ai reconnu que l'on avait des résultats toujours plus faibles qu'avec la limaille de fer doux bien préparée. Il est probable que l'état de division dans lequel se trouve cette substance fait qu'elle s'oxyde lorsqu'on la projette dans la cire fondue. J'ai donc préséré l'emploi de la limaille de fer très-fine, recuite dans l'hydrogène, afin de faire disparaître toute trace d'oxydation. Puis, j'ai projeté des poids connus de limaille dans de la cire fondue, et, après le refroidissement, j'ai malaxé le mélange et moulé des petits barreaux de 4 centimètres de longueur et de différents diamètres.

On a pris ensuite des tubes très-minces de 3 et de 5 millimètres de diamètre à peu près, fermés à une extrémité avec de la baudruche; après y avoir introduit le protochlorure de fer, on a fermé l'autre extrémité avec de la baudruche, et on a eu ainsi des petits barreaux de liquide magnétique parfaitement cylindriques, enveloppés de verre, substance fort peu magnétique eu égard à l'action du liquide intérieur, et dont on élimine l'effet par les lois du mouvement oscillatoire. Cela fait, on a placé successivement les cylindres de cire et les tubes entre les pôles de deux barreaux aimantés, et on a compté avec soin les oscillations de ces différentes substances.

Le mélange de cire, n° 1, renfermait 1 gramme de limaille de fer, et 7,392 de cire; par chaque gramme de cire il y avait donc 0,1353 de limaille de fer.

Le mélange, n° 2, renfermait 0<sup>57</sup>,450 de limaille pour 8,178 de cire. Cela faisait pour chaque gramme de cire 0,05502 de limaille.

Le 1 <sup>er</sup> tube pesait 5 <sup>er</sup> , 474	liquide verre et baudruche	2,939 2,535
Le 2 <sup>e</sup> tube pesait 2 <sup>gr</sup> , 374.	liquide verre et baudruche	gr 1,392 0,982

Les tubes comme les petits barreaux de cire avaient tous exactement 4 centimètres de longueur. Ils ont été suspendus à un fil de soie assez résistant, dont la torsion a été évaluée préalablement.

Substances.	TEMPS d'une oscillation θ par la torsion seule du fil.	TEMPS d'une oscil- lation f sous l'influence des aimants.	FORCE d'oscillation ou $\frac{\mathbf{I}}{t^3}$ diminuée de la force de torsion $\frac{\mathbf{I}}{\theta^2}$	PORCE d'oscillation corrigée du poids de l'enveloppe de la substance.
rure	68″,85	16,25	o <b>,00357</b> 0	0,006651
rure	45,20	14,90	0,004015	0,006860
	Moyenn	e	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	0,006755
Cire nº 1. 1 <sup>er</sup> barreau.	"	0,474	4,4495	"
26 barreau.	"	0,497		"
3º barreau.	"	0,456	4,8090	"
4 <sup>e</sup> barreau.	"	0,475	4,43 <b>2</b> 6	n
Moyenne	4,4347			
Cire nº 2. 1er barreau.	<b>9</b> 1	0,720	1,9290	"
2 <sup>e</sup> barreau.	"	0,713	1,9664	"
3 <sup>e</sup> barreau.	"	0,711	1,9781	"
₄° barreau.	*	0,744	1, <b>806</b> 5	"
Moyenne			1,9200	

L'action exercée par chaque unité de poids de cire des mélanges 1 et 2 sera donc 4,4347 et 1,9293; et si les mélanges étaient tels, que chaque gramme de cire ne contint que 1 milligramme de fer, les actions seraient

$$\frac{4,4347}{135,3} = 0,03277$$
 et  $\frac{1,9200}{55,02} = 0,03489$ .

C'est en moyenne o, o3383.

Le liquide employé se comporte donc comme de la cire blanche, dont chaque gramme renfermerait

$$\frac{0,006755}{0,03383} = 0^{\text{millig}}, 1997.$$

Or, la densité de la cire étant 0,9686, chaque gramme aura pour volume 1<sup>cc</sup>,0324, et le protochlorure de fer dont nous avons fait usage éprouvera de la part de l'aimant la même action qu'un barreau de cire de même volume, dont chaque centimètre cube renfermerait 0<sup>gr</sup>,1934 de fer.

On a fait une autre détermination du même genre en opérant sur des cylindres d'une plus grande dimension, et avec de la limaille d'un autre fer chaussée également au rouge dans l'hydrogène, avant de la mêler avec la cire.

Le mélange de cire a été obtenu en projetant dans 47<sup>gr</sup>,375 de cire blanche fondue, 0<sup>gr</sup>,2 de limaille bien fine. Chaque gramme de cire renferme donc 0<sup>gr</sup>,004222 de fer.

On a formé dans la masse quatre cylindres de cire de 5 centimètres de longueur et de 1 centimètre au moins de diamètre.

On a pris ensuite un tube de verre de 5 centimètres de long et préparé comme il a été dit plus haut. Le poids total du tube plein de liquide était 11gr,338, et le poids du tube et des deux fragments de baudruche de 3gr,732. Il y avait donc 7gr,606 de liquide renfermé dans le tube.

On a eu:

SUBSTANCES.	. TEMPS d'une oscilla- tion par la torsion seule.	TEMPS d'une oscillation sous l'influence des aimants.	FORCE d'oscillation diminuée de la force de torsion.	Force d'oscillation corrigée du poids de l'enveloppe.
Tube plein de liquide.	125,2	16,90	0,003433	0,005117
Cire. 1 <sup>er</sup> barreau	n ' n n	3,17 3,21 3,19 3,25	0,09951 0,09703 0,09827 0,09469	11 11 11
Moyenne			0,09738	

Comme  $\frac{0,09748}{4,222} = 0,02307$ , le rapport de la force magnétique du liquide à celle de la cire, dont l'unité de poids renfermerait un milligramme de fer, sera

$$\frac{0,005117}{0,02307}=0,221.$$

On déduit de là, d'après ce que nous avons vu plus haut, que le protochlorure de fer éprouvera de la part de l'aimant la même action qu'un barreau de cire de même volume, dont chaque centimètre cube renfermerait  $\frac{0^{\text{millig}},221}{1,0324} = 0^{\text{millig}},214$  de fer.

Les deux nombres o<sup>millig</sup>, 194 et 0,214, trouvés avec deux espèces de fer, sont aussi rapprochés que le permettent des expériences de ce genre, si l'on songe à l'énorme différence qui existe entre le pouvoir du fer et du liquide dont il a été question, et en outre aux variations que l'on observe sur des barreaux de fer à la température ordinaire. On voit, d'après cela, que le protochlorure de fer n° 2, dont la densité est 1,4334, éprouve, à volume égal, la même

action qu'une substance inerte renfermant o<sup>millig</sup>, 2 de fer, ou ½ de milligramme par centimètre cube.

Le pouvoir de l'eau pris pour unité à volume égal étant  $\frac{-10}{+658,13} = -0.0152$  de celui du protochlorure de fer essayé, ce pouvoir sera tel par rapport au fer, que l'eau aura une répulsion égale et contraire à l'attraction qui se manifesterait si une substance inerte contenait

$$(0,0152)(0,2) = 0^{millig},003$$

de fer dans chaque centimètre cube de la masse.

La densité du fer en barre étant 7,788, chaque centimètre cube de fer pèsera 7<sup>gr</sup>,788. A volume égal, les pouvoirs magnétiques du protochlorure de fer et de l'eau seront donc, par rapport au fer :

A poids égal on aura:

Ces nombres donnent une idée de la puissance magnétique des différentes substances relativement à celle du fer.

§ IV. — Action exercée par les aimants sur les gaz.

Le principe dont nous sommes partis au commencement de ce Mémoire, savoir, que l'action du magnétisme sur un corps est la différence entre l'action exercée sur ce corps et celle qui s'exercerait sur le volume du milieu ambiant déplacé, ayant été démontré par les résultats antérieurs, il devenait intéressant de mesurer les attractions ou répulsions de petits barreaux de diverses substances dans des gaz et dans le vide, afin de s'assurer si, à l'aide de ce procédé d'expérimentation, les effets exercés par l'électro-aimant sur les gaz seraient appréciables.

21

J'ai fait usage de l'instrument suivant, quia été construit avec soin par M. Deleuil, et permet de mesurer les forces de torsion, même dans le vide.

Sur un bloc de bois F, fig. 10, de même dimension que le bloc de bois F, fig. 1, et destiné à se mettre en son lieu et place sur le grand électro-aimant AA'BB', est fixée verticalement une éprouvette TG, de 40 centimètres de hauteur et de 4 centimètres de diamètre. La partie hémisphérique G de cette éprouvette entre dans une cavité de même forme, pratiquée dans le bloc F; en outre, deux montants en bois assez larges, Tu, T'u', servant à fixer les deux oreilles en cuivre attachées à la monture de cuivre qui termine l'éprouvette, maintiennent cette éprouvette dans une position verticale. La figure représente les deux montants Tu, Tu' dans le plan vertical passant par la ligne des pôles de l'aimant, mais en réalité ils sont dans un plan perpendiculaire, en avant et en arrière. Le dessin, s'il eût été exécuté de cette manière, n'aurait pas permis de figurer les parties les plus importantes de l'instrument. J'en préviens ici, afin que l'on comprenne bien comment les montants en bois ne gênent pas la manœuvre des morceaux de fer D, D'.

A la partie supérieure de l'éprouvette se trouve une garniture en cuivre représentée fig. 10 bis, laquelle est munie d'un robinet m, servant à faire le vide ou à introduire des gaz dans l'éprouvette. Sur cette garniture en cuivre se visse un cylindre de même métal, terminé par un cercle divisé HH'. Au centre de ce cercle divisé est une ouverture conique, dans laquélle peut se mouvoir à frottement un cône de cuivre à la manière d'un robinet. Ce cône de cuivre est attaché à une tige de cuivre munie d'un vernier H, laquelle se meut sur le cercle divisé, et marque la rotation du cône en degrés et fractions de degré.

Le cône de cuivre est percé à son centre d'un trou capillaire de 0<sup>mm</sup>, 25 de diamètre tout au plus, suffisant pour faire passer les fils de torsion. Un petit treuil N, disposé sur ce cône, peut enrouler les fils de torsion, et servir à élever ou abaisser les objets qui s'y trouvent-suspendus.

On voit donc, en résumé, que le cercle divisé est fixe, et que le cône en cuivre, parfaitement centré, indique, par sa rotation, la torsion du fil attaché au treuil. Seulement, il n'y a pas de double mouvement comme dans l'appareil, fig. 1, afin de ne pas multiplier les circonstances qui pourraient amener l'introduction de l'air dans l'éprouvette; le zéro change donc à chaque série d'expériences, mais les résultats sont aussi exacts qu'avec le double mouvement.

Lorsque le fil de torsion est suspendu au treuil, il suffit de mettre un peu de cire fondue sur le petit orifice du cône pour boucher cet orifice, et alors on peut faire le vide dans l'appareil, ou y introduire des gaz.

Ce procédé permet donc de mesurer très-exactement la torsion des fils qui traversent l'éprouvette NG, fig. 10.

Le fil de torsion se termine par deux fils très-fins en argent, comme on l'a déjà dit dans le § I, et comme cela est indiqué dans les fig. 4 et 5, de sorte que les barreaux, tels que ab, fig. 10, sont suspendus de la même manière que précédemment. La longueur de ab, dans ces expériences, est de 35 millimètres. La petite sphère p de plomb oscille dans le liquide versé au fond même de l'éprouvette. Afin d'éviter toute cause d'humidité, on prend pour liquide une dissolution de chlorure de calcium à saturation, dont la tension de la vapeur, à la température ordinaire, est à peu près nulle; on peut opérer ainsi sur des gaz parfaitement secs.

Les deux masses de fer C et C', et les deux barreaux D, D', sont placés comme il a été dit § I, et comme cela est représenté fig. 1, fig. 2 et fig. 3, l'un un peu en avant, l'autre un peu en arrière du plan vertical passant par ab; par ce moyen, ab se trouve, relativement à D et D', dans la position qu'indique la fig. 3. Un microscope L, fig. 10, muni d'un micromètre, est disposé de façon à voir l'extrémité a du barreau suspendu au fil de torsion.

Le robinet m de l'éprouvette se joint par un tube en caoutchouc au tube à trois branches ii'i" attaché à un support. Une des branches i permet de faire le vide, étant en relation avec le robinet m''' d'une machine pneumatique. La troisième branche i" communique à un tube dessiccateur rempli de ponce imbibée d'acide sulfurique sur une longueur de 1 mètre, et de là à un robinet m', qui sert à introduire les gaz dans l'instrument. On peut employer ou un gazomètre, ou une vessie en caoutchouc, comme cela est représenté dans la figure. Pour nos expériences, en opérant à la pression ordinaire, nous avons préféré une vessie en caoutchouc, qui donnait toujours la pression barométrique au gaz intérieur. Il fallait seulement, avant d'opérer, avoir soin d'introduire le gaz à plusieurs reprises dans l'instrument, afin d'être sûr d'en avoir chassé tout l'air.

Le procédé d'expérimentation est donc le même que celui qui nous a servi pour mesurer les essets produits dans les liquides.

On a pris d'abord, pour petit barreau ab, un tube de verre très-mince fermé à la lampe à émailleur à ses deux extrémités, et seulement assez résistant pour que la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur, lorsqu'on fait le vide dans l'éprouvette G, fig. 10, n'occasionne pas sa rupture. Ce barreau avait 35 millimètres de longueur, 7 millimètres de diamètre, et pesait 0gr,742. A l'extrémité a se trouvait un petit fil de platine soudé à la lampe au moment de la fusion de cette extrémité. Ce fil était nécessaire pour servir de point de mire au microscope L, et ramener le tube de verre toujours dans la même position.

La première expérience a été faite sur l'air, la pression atmosphérique étant o<sup>m</sup>,747. Le fil de torsion était un fil fin d'argent de o<sup>mm</sup>,045 de diamètre et de 35 centimètres de longueur.

On a fait passer dans l'électro-aimant le courant d'une

pile de 30 éléments de Bunsen. Le petit barreau de verre a été attiré, et l'attraction, mesurée par la torsion du fil, s'est trouvée de 6°,35. Aussitôt que l'aiguille a été fixe à cette position, on a fait le vide à la pression de 3<sup>mm</sup>,5 de mercure, et à mesure que l'on raréfiait l'air, le barreau s'est rapproché des aimants. Il a été facile de suivre cet effet à l'aide du microscope. Une fois le vide fait, le courant n'ayant pas cessé de circuler dans l'électro-aimant, la torsion, pour ramener le barreau à sa première position, a été de 7°,5, par conséquent plus forte que précédemment. En faisant rentrer l'air, un effet inverse s'est produit; l'aiguille a été chassée dans le sens opposé, et il a fallu ramener la torsion à 6°,35 pour que l'aiguille fût au zéro du microscope.

Ce résultat, auquel j'étais loin de m'attendre, vu le peu de masse des gaz, montre donc que l'air se comporte comme un fluide magnétique, puisqu'un tube de verre est moins attiré dans l'air que dans le vide, de même que ce tube de verre est moins attiré dans un liquide magnétique que dans l'air.

Asin de donner tous les nombres relatifs à cette expérience, je joins ici les intensités du courant mesurées par la boussole des sinus. On a eu:

MILIEUX.	TORSION mesurant l'action de l'aimant.	Angle i de la boussole des sinus.	SIN <sup>2</sup> i, le rayon étant 10.	quotient de la force par le sin² i.
Tube de verre dans l'air Idem dans le vide	6,35 7,50	49.15' 49.15	57,40 57,40	0,11063 0,020 0,13066 0,020
Tube dans l'air Idem dans le vide	6,00 7,05	46.00 46.00	51,74 51,71	0,1163 0,020

D'après les résultats qui sont rapportés dans ce Mémoire, l'attraction de verre étant diminuée dans l'air, la répulsion du sousre ou d'un autre corps devait être, au contraire, plus forte dans l'air que dans le vide. C'est, en effet, ce qui a été constaté par le même procédé.

Après ces premières recherches préliminaires, on a opéré dans divers gaz simples afin de s'assurer s'ils donnaient lieu aux mêmes effets, ou bien s'il y avait des résultats aussi différents que ceux que l'on observe sur les différents corps solides et li quides.

L'hydrogène, l'azote, l'acide carbonique, ne me donnèrent aucun effet appréciable; mais l'oxygène manifesta cette propriété d'une façon bien évidente, et donna cinq fois plus d'effet que l'air, c'est-à-dire une différence de près de 5 degrés de torsion dans le vide et dans l'oxygène sec. C'est donc l'oxygène qui donne ce pouvoir à l'air, l'azote ne manifestant pas d'effet appréciable à nos instruments.

Ainsi, il résulte de là que l'oxygène est attirable à l'aimant, à la manière du fer, et assez fortement magnétique pour que son pouvoir puisse être mesuré par la torsion des fils d'argent.

Les résultats consignés dans le tableau n° VIII, à la fin de ce Mémoire, ont eu pour but la comparaison des effets produits sur l'oxygène et sur l'air à l'action de l'eau qui a été prise pour unité. Afin de reconnaître plus exactement les changements d'attraction ou de répulsion produits par les gaz, on a préparé un petit barreau n'obéissant que trèsfaiblement à l'action du magnétisme, par la réunion d'un corps attiré avec un corps repoussé par l'aimant. On a pris un petit tube du même verre que celui qui avait servi dans l'expérience précédente, et on l'a rempli de cire fondue. La cire étant repoussée et le verre attiré par l'électro-aimant, on n'avait plus que la différence des effets. Le barreau obtenu de cette manière était repoussé, mais très-faiblement. Je suis convaincu qu'en formant des mélanges de substances attirées et repoussées par l'aimant, en évitant les combinaisons chimiques, on pourrait arriver à avoir des corps insensibles à l'action de l'aimant. On pourrait, par exemple, faire des mélanges de cire et de verre pilé.

Au moyen d'un barreau fait comme il vient d'être dit, on a obtenu les résultats consignés dans le tableau n° VIII, qui ont donné en résumé:

Comme la pression extérieure était, à ce moment,  $0^m$ , 7602, l'atmosphère pressant sur le réservoir à gaz, la pression intérieure était la même; de plus, le vide ayant été fait à  $7^{mm}$ , 5, la différence de pression qui a donné lieu aux effets observés s'est trouvée de 0.7602 - 0.0075 = 0.7527. En admettant que les effets soient proportionnels à la pression, on aura facilement l'action de l'aimant sur les gaz ramenés à  $0^m$ , 76:

	Par rapport à l'eau dans l'air.	Par rapport à l'eau dans le vide.
$V_{\text{exygène}} - V_{\text{vide}} = + o, 153o$	+1,803	+ 1,871
$V_{air} \dots - V_{vide} = + 0.0308$	+ 0.365 -	+ 0,377
$V_{\text{eau.}} - V_{\text{vide}} = -0.8178$	<b>-</b> 9,637 -	<b>–</b> 10
$V_{\text{eau.}} \cdot - V_{\text{air.}} = -0.8486$	10	- 10,377

Ainsi, à volume égal et à la pression de o<sup>m</sup>,76, le pouvoir magnétique de l'oxygène est près de ; de celui de l'eau, mais pris en signe contraire, l'oxygène étant attiré par l'aimant, tandis que l'eau est repoussée.

En outre, l'air participe aux mêmes propriétés; mais l'air contenant  $\frac{21}{100}$  d'oxygène, il faut évaluer l'effet qui est dû à la présence de ce dernier gaz. Or 1,803.  $\frac{21}{100} = 0,378$ ; l'expérience donne pour l'air 0,377; il résulte de là, d'après les faibles déviations données par l'air, que l'effet produit par ce dernier gaz peut être attribué à la présence de l'oxygène. L'action de l'azote n'est donc pas appréciable à la tor-

sion du fil d'argent employé. Il en a été de même de celle de l'hydrogène, de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote.

N'ayant pu faire usage dans l'appareil de fils métalliques d'un plus petit diamètre que omm,045, ceux-ci n'étant pas assez résistants, on a cherché à se servir de cheveux, dont la force de torsion est 10 de celle des fils métalliques précédents. Il est nécessaire, pour que les forces de torsion soient comparables, que l'état hygrométrique du milieu reste le même, afin d'éviter les changements de dimension du cheveu. A cet effet, on a laissé séjourner le cheveu pendant deux jours dans l'appareil, l'intérieur étant très-sec et le chlorure de magnésium au fond de l'éprouvette étant à saturation; puis on n'a introduit les gaz que secs.

On a fait de cette manière plusieurs séries d'expériences; dans le tableau n° VII, annexé à ce Mémoire, se trouvent consignés les résultats obtenus avec l'oxygène et l'air. On a opéré avec le tube de verre fermé, dont il a été question précédemment, page 324, et les torsions ont été comprises entre 10 et 25 degrés.

Afin de ne pas introduire d'humidité dans l'éprouvette, on a comparé l'action des gaz à celle que l'on observe quand le tube est plongé dans le chlorure de magnésium; comme l'action de ce dernier est — 12,06, celle de l'eau étant — 10 degrés, il est facile de rapporter tous les résultats à l'eau. On a ainsi en résumé, pour une différence de pression o<sup>m</sup>,749 — 0,0035:

pour o<sup>m</sup>, 76 on aura:

 et de là

On a donc:

	Par rapport à l'eau dans l'air.	Par rapport à l'eau dans le vide.
$V_{\text{oxygene}} - V_{\text{vide}} = + 0.474$	+ $1,733$	+ 1,79
$V_{air} \cdot \cdot - V_{vide} = + o,088$	+ 0,32	+ $0,33$
$V_{\text{eau.}} \cdot - V_{\text{vide}} = -2,648$	<b>-</b> 9, <b>6</b> 8	- 10
$V_{eau} = -2,736$	<del> 10</del>	<b>— 10,33</b>

Le nombre 1,73 donné pour l'oxygène est peu dissérent de celui qu'avait donné la torsion du sil d'argent, 1,80; il n'en dissère que de ½.

L'emploi des cheveux comme fils de torsion permet d'évaluer des forces dix fois plus petites qu'à l'aide du fil d'argent; mais j'ai dû renoncer à leur usage pour des mesures de précision, les moindres changements d'humidité apportant des perturbations dans les expériences. Ainsi, je m'en suis tenu aux fils d'argent, et je n'ai pu, avec les dimensions des instruments, rendre directement manifeste les effets produits par d'autres gaz que de l'oxygène.

J'ai pensé dès lors à prendre pour petit barreau des substances poreuses, espérant que les condensations gazeuses donneraient des actions plus énergiques. En première ligne se place le charbon, qui condense à la pression ordinaire, d'après de Saussure, 90 volumes de gaz ammoniac, 85 d'acide chlorhydrique, 40 de protoxyde d'azote, 35 d'acide carbonique, 9,42 d'oxyde de carbone, 9,25 d'oxygène, 7,5 d'azote et 1,75 d'hydrogène.

J'ai préparé des cylindres de charbon de bois de chêne de 30 à 35 millimètres de longueur, et de 10 millimètres

<sup>(\*)</sup> Ce nombre est obtenu par le calcul d'après le résultat sur le chlorure de magnésium.

de diamètre, que j'ai fait calciner au rouge dans du sable, immédiatement avant chaque expérience. Je les ai suspendus dans l'éprouvette fig. 10, à l'aide d'un fil d'argent.

Le tableau n° IX, à la fin de ce Mémoire, indique les résultats obtenus en faisant usage d'un premier cylindre en charbon, pesant 1gr, 410, long de 31mm, 5; ce tableau conduit aux nombres suivants:

	TORSION OBSERVÉE.	nombres qui expriment l'effet de l'électro- aimant.
Charbon dans le vide	(Attraction.) +18,55	+ o,5060
On déduit de là:		•
V <sub>charbon</sub>	= + 0.6169	- 1,00 + 6,10 + 1,37

On doit remarquer que si le charbon a absorbé en volume 9,25 d'oxygène, c'est en vertu de 9,25 — 1, ou d'un volume représenté par 8,25, que le charbon se trouve attiré, car l'oxygène ambiant agit pour donner une répulsion égale au volume d'oxygène déplacé.

Ainsi le barreau de charbon est repoussé dans le vide et fortement attiré dans l'oxygène. Dans l'air, il l'est également, mais à un moindre degré. Ce résultat curieux met bien en évidence le pouvoir magnétique de l'oxygène, qui, condensé dans les pores du charbon, transforme celui-ci, sous l'influence de l'aimant, en un petit barreau aimanté.

J'ai essayé différents barreaux de charbon, et j'en ai trouvé un qui était légèrement attiré dans le vide, au lieu d'être repoussé. Mais cet effet était très-faible et a beaucoup augmenté par l'introduction de l'oxygène dans l'éprouvette.

Il est probable, d'après ce résultat, que la cause des difsérences obtenues par les physiciens qui ont examiné l'action du magnétisme sur le charbon, tient à ce qu'ils ont opéré dans l'air, et que le charbon avait absorbé de l'air et de la vapeur d'eau. L'oxygène donnant au charbon un pouvoir attractif, et l'eau un pouvoir répulsif, l'effet doit être variable suivant les proportions de ces substances.

J'ai opéré par cette même méthode avec l'azote et l'hydrogène. Je n'ai eu aucun effet appréciable. Quant à l'hydrogène, je n'en ai pas été étonné, le charbon n'en absorbant pas deux fois son volume: mais j'espérais mettre en évidence l'effet de l'azote. Une seule fois j'ai obtenu une attraction plus forte du charbon dans l'azote, mais peut-être ce gaz contenait-il un peu d'oxygène, et comme la force de torsion n'était exprimée que par deux ou trois dixièmes de degré, je n'en ferai pas mention ici.

Je rapporterai seulement les résultats d'une expérience faite avec l'acide carbonique et le protoxyde d'azote, qui sont absorbés en grande quantité par le charbon.

MILIEU dans lequel se trouve plongé le charbon.	ronsion mesurant l'action du magnétisme.	ANGLE I de la boussole des sinus.
Aeide carbonique sec	(Répuls.) — 1,9	33,00 33,00 33,00
Acide carbonique après une demi-heure du séjour du charbon	(Répuls.) — 2,50 id. — 1,6 (Répuls.) — 2,50	31,00
Vide	id2,3	32,45 32,45 32,45
Vide	id0,2	33,00 33,00 33,00

Ces résultats indiquent que l'acide carbonique et le protoxyde d'azote condensés dans le charbon ont donné à ce dernier un pouvoir répulsif plus grand que dans le vide, tandis que l'air a diminué la répulsion, sans donner au charbon un pouvoir attractif. Il résulte de là que ces deux premiers gaz se sont comportés comme étant repoussés par l'aimant; mais l'effet est bien faible, si l'on fait attention que la dissérence ne porte que sur 1 degré de torsion, et que les gaz sont condensés à 35 et 40 volumes. On voit en outre que le charbon a un pouvoir très-variable, puisque tantôt sa répulsion est compensée par la condensation de l'air et se change en attraction, tantôt sa répulsion est seulement diminuée. Cela peut tenir au pouvoir condensant variable des divers échantillons de charbon ou bien à des petites quantités de vapeur d'eau qu'ils peuvent absorber.

En résumé, les différents gaz essayés donnent bien des indices d'effet, mais sont loin d'être aussi influencés par les pôles d'un aimant que l'oxygène, qui est fortement magnétique. Je compte faire construire des appareils dans lesquels le fil de torsion, aussi long que dans la fig. 1, permettra de mesurer des forces trois et quatre fois plus faibles; alors, en augmentant la dimension des barreaux et la pression des gaz, j'espère pouvoir donner des nombres qui indiqueront la puissance magnétique de ces derniers.

On voit que ce procédé d'expérimentation est le seul qui puisse donner des résultats précis. J'avais d'abord essayé de mesurer directement l'action de l'électro-aimant sur des gaz renfermés dans des espèces de thermomètres, comme l'ont déjà proposé plusieurs physiciens, mais cette méthode ne m'a donné aucun résultat satisfaisant.

Les essets produits par l'oxygène sont tellement marqués, que je crois pouvoir donner sa puissance magnétique sans m'écarter beaucoup de la vérité. Le magnétisme spécifique de l'oxygène est, à volume égal,

Par la torsion des cheveux.... + 1,733 Par la torsion des fils d'argent .... + 1,803

la répulsion de l'eau dans l'air étant — 10.

En adoptant la deuxième valeur 1,8 donnée par la torsion des fils d'argent, le pouvoir de l'air peut être représenté par les 21 de 1,8, ou par 0,38. Ce nombre, que nous avons obtenu par expérience, montre que le pouvoir magnétique dans ces limites ne dépend pas de la pression du gaz, mais de la quantité de particules d'oxygène renfermées sous un volume donné. En admettant les nombres précédents pour l'oxygène et pour l'air, les pouvoirs magnétiques, ou les magnétismes spécifiques de ces gaz à poids égaux, seront obtenus en divisant ces nombres par les densités rapportées à l'eau. On a :

	DENSITÉ.	magnétisme spécifique à volume égal rapporté à l'eau.	A POIDS égal.
Oxygène à la pression de o <sup>m</sup> ,76	0,001299	+ 1,80 + 0,38 - 10,00	+ 1257 + 293 - 10

On aura par rapport au fer, d'après les nombres de la page 321:

Substances.	Magnétisme spécifique à poids égal.		
Fer	+	1000000	
Oxygène	+	377	
Air	+	88	

Ainsi l'oxygène, à poids égal, est près de trois fois plus magnétique que le liquide qui l'est le plus, c'est-à-dire que le protochlorure de fer.

D'après ces nombres, on voit que 1 mêtre cube d'oxygène, pris à 76 centimètres de pression et supposé condensé, de façon à avoir la même densité que le fer, agirait sur une aiguille aimantée comme une quantité de fer égale à 54 centigrammes, et qu'un mêtre cube d'air dans les mêmes circonstances agirait comme une quantité de ce métal égale à 11 centigrammes.

§ V. — Comparaison de la rotation circulaire magnétique avec les attractions ou répulsions produites sur les mêmes substances.

Les attractions et répulsions exercées par le magnétisme sur les liquides ayant été déterminées avec soin à l'aide des procédés décrits dans ce Mémoire, il devenait important d'examiner comment ces liquides se comportent par rapport à la lumière polarisée, lorsqu'ils sont sous l'influence de l'électro-aimant, et s'il existe quelque rapport entre ces deux ordres de phénomènes.

J'ai opéré principalement sur les liquides dont il a été question dans ce travail, et dont les pouvoirs magnétiques étaient connus, et j'ai employé la méthode décrite dans le Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, dont j'ai parlé, page 287, en apportant beaucoup de soin dans la détermination des rotations magnétiques. Cette méthode consiste à placer sur l'électro-aimant AB, fig. 1, Pl. V, deux masses de fer, telles que C et C', de 10 centimètres de hauteur sur 12 de longueur et 12 d'épaisseur, mais percées d'outre en outre d'une ouverture circulaire dans la direction CC', à 3 centimètres de la surface AB. De cette manière les faces verticales en regard des deux masses de fer sont fortement magnétiques, et peuvent agir sur les écrans transparents mis à la place de la masse de bois F.

Pour les mesures des rotations, j'ai toujours préféré l'emploi des deux prismes de Nichol, l'un en avant de C, l'autre adapté au cercle divisé et à droite de C'. De plus, je me suis placé dans une chambre parfaitement obscure, de sorte qu'un miroir réfléchissant la lumière dissuse ou solaire, et un tube en bois évitant la dissusion des rayons autour de l'appareil, on pouvait saisir les moindres traces de rotation et les mesurer avec soin.

M. Faraday a observé ce fait remarquable, qu'un rayon lumineux se transmettant dans le sens de l'axe d'aimantation dans l'intérieur d'un corps soumis à l'action du magnétisme, donne le même effet, soit qu'il traverse directement la substance, soit qu'il revienne en arrière après une réflexion dans l'intérieur du corps. Ainsi la lumière ayant été réfléchie une fois à chaque extrémité de la substance, se comporte comme si elle avait traversé un corps trois fois plus épais, et la rotation est triple de ce qu'elle serait sans ces réflexions. Guidé par ce résultat, j'ai fait construire par M. Soleil un écran en verre à faces parallèles, représenté fig. 8 et 9, qui permet de faire réfléchir dix fois et plus la lumière, et d'avoir un faisceau lumineux qui est dans les mêmes conditions que s'il avait traversé une épaisseur dix fois plus grande que celle du liquide renfermé dans l'écran.

Cet écran se compose d'un tube de verre très-fort EE'FF', fig. 9, dont le diamètre FE et la longueur FF' ont à peu près 5 centimètres. Sur les deux extrémités du tube, usées parallèlement, viennent s'appliquer deux glaces en verre EF, E'F', qui sont retenues sur les bords au moyen de trois tiges en cuivre BB', munies de vis de pression. Les trois tiges en cuivre BB' traversent deux plaques annulaires en cuivre A, A, fig. 8 et 9, lesquelles servent à presser les plans de verre contre le cylindre. Ainsi le cylindre fermé par deux plans en verre forme un écran à faces parallèles que l'on peut remplir de liquide à l'aide d'une ouverture D, fermée par un bouchon à l'émeri.

Sur chacun de ces plans de verre vient se placer un petit miroir métallique en acier poli, retenu contre le verre par une lame de cuivre CC. Ainsi l'écran se trouve terminé par deux miroirs parfaitement parallèles, de 2 centimètres de largeur. Ces miroirs laissent un peu de jour entre un de leurs bords et le cylindre en verre : le premier miroir, celui qui est en avant de la fig. 8, à droite, vis-à-vis de l'ouverture R; le second à gauche, en face de l'ouverture R'. Ainsi un rayon lumineux légèrement oblique venant à pénétrer dans l'écran par l'ouverture R', se réfléchit entre les deux miroirs métalliques, puis vient ressortir par R, après un nombre de réflexions qui dépend de l'incidence et du diamètre du faisceau.

Avec cet appareil on peut facilement avoir cinq réflexions de chaque côté, c'est-à-dire faire passer la lumière onze fois à travers l'écran avant de ressortir pour être analysée par l'observateur. Il est nécessaire, lorsqu'on place cet écran entre les deux masses de fer doux C, C', fig. 1, d'écarter sur le côté chacune de ces masses, afin que l'une des ouvertures, celle de C par exemple, corresponde avec R, fig. 8, et que l'autre corresponde avec R'.

J'ai opéré avec cet instrument, mais je n'ai pas été trèssatisfait des résultats, malgré qu'ils fussent assez forts. Les réflexions sur les faces du métal et le passage à travers les glaces de verre donnent une image de l'ouverture du volet, qui n'est pas aussi nette qu'en opérant par la méthode ordinaire. Cependant, avec la lumière solaire directe, les effets produits sont très-brillants, et les rotations peuvent être prises avec assez d'exactitude. Je n'ai pas besoin d'ajouter que les rotations sont proportionnelles aux chemins parcourus par la lumière à travers l'écran.

Les résultats suivants ont été obtenus en opérant seulement avec 20 couples de Bunsen. Ce n'est pas la moitié de la force nécessaire pour avoir des effets bien marqués sur un écran liquide ordinaire, sans réflexion intérieure.

On a mesuré, avec une boussole des sinus, l'intensité du courant, qui a varié un peu pendant l'expérience; et, en divisant les rotations observées par le carré de l'intensité du courant, on ramène les effets à ce qu'ils seraient sous une intensité primitive normale. On a mis en regard des nombres les valeurs des attractions ou des répulsions magnétiques observées par la méthode décrite dans ce Mémoire:

LIQUIDES soumis à l'expérience.	ROTATION rapportée à la méme intensité.	ROTATION, celle de l'eau étant égale à 10.	magnétisme spécifique des substances à volume égal dans l'air.	DENSITÉS.
Eau distillée	11,00	10,00	- 10,00	1,0000
	10,4	9,45	+ 91,93	1,0695
	9,92	9,02	- 8,50	"
	17,70	16,10	- 12,00	1,3197
	14,90	13,55	+ 21,60	1,0827

Les résultats qui suivent ont été trouvés directement en faisant usage d'un écran ordinaire de 3 centimètres d'épaisseur, placé entre les armatures en fer doux percées CC', et rapportant les rotations à ce qu'elles seraient pour l'intensité correspondante à l'angle de 40 degrés de la boussole des sinus. On a pris la double rotation d'après l'extinction à droite et à gauche, en changeant le sens de l'aimantation.

ROTATION rapportée à l'intensité correspon- dante à l'eau distillée.	rotation, celle de l'eau étant 10.	magnétisme spécifique à volume égal dans l'air.	DENSITÉS.
4,42	10,0	- 10,0	1,0000
ι,33	3,0	+ 658,1	1,4334
7,12	,	<b>–</b> 11,6	"
12,96	29,3	- 13,3	"
	rapportée à l'intensité correspondante à l'eau distillée.  0 4,42 1,33 7,12	rapportée à l'intensité celle de l'eau étant 10.  dante à l'eau étant 10.  4,42 10,0  1,33 3,0 7,12 16,1	rapportée à l'intensité celle de l'eau dans l'air.  dante à l'eau étant 10.  4,42  10,0  1,33  3,0  +658,1  7,12  16,1  11,6

On voit, d'après ces tableaux, que les rotations ne sont nullement en rapport avec les attractions ou répulsions magnétiques qui s'exercent sur ces substances. Le chlorure de fer et le sulfate de nickel en dissolution, liquides attirés par les aimants, donnent des actions plus faibles, à la vérité, que les autres, mais cependant mesurables; l'action la plus faible a lieu lorsqu'on emploie le liquide le plus magnétique dont j'aie fait usage, c'est-à-dire la dissolution de protochlorure de fer n° 2.

On reconnaît néanmoins que, plus la répulsion est grande sur une substance, plus le phénomène de rotation est marqué, puisque le liquide qui présente la rotation au plus haut degré, le sulfure de carbone, jouit aussi de la faculté d'être repoussé le plus fortement.

On peut conclure de là que la polarisation circulaire est d'autant moins forte que le pouvoir magnétique est plus grand, et qu'elle est d'autant plus grande que le pouvoir magnétique est plus faible, c'est-à-dire que les corps sont plus repoussés par l'aimant. Ces deux ordres de phénomènes varient donc en sens opposé, sans qu'il y ait aucune proportionnalité entre eux.

## Résumé et conclusions.

La méthode d'expérimentation dont nous avons fait usage dans ce travail, ayant donné la mesure des attractions et des répulsions exercées sur des corps plongés dans divers milieux, on est conduit aux conclusions suivantes:

- 1°. Tous les corps s'aimantent momentanément sous l'influence d'un aimant, comme le fer doux lui-même, mais à un degré plus ou moins marqué, suivant leur nature; cette aimantation momentanée ne dépendant pas de leur masse;
- 2°. Une substance plongée dans un milieu est attirée par un centre magnétique, avec la différence des actions exercées sur cette substance et sur le milieu déplacé.

Un corps est donc attiré ou repoussé d'un centre magnétique, suivant qu'il est plongé dans un milieu moins magnétique ou plus magnétique que lui; de même qu'un ballon plein de gaz tombe à la surface de la terre ou s'élève dans l'air, suivant que ce gaz est plus dense ou moins dense que l'air.

Ainsi le verre, qui est attiré par un aimant dans l'air, est fortement repoussé dans des dissolutions de fer et de nickel plus magnétiques que le verre; le soufre et la cire blanche, qui sont repoussés dans l'air par les centres d'action magnétique, sont attirés lorsqu'ils sont plongés dans des dissolutions concentrées de chlorure de calcium ou de magnésium, dissolutions plus repoussées qu'eux.

Ce principe est analogue au principe d'Archimède, pour la pesanteur, avec cette dissérence, que celui-ci s'applique à la masse des corps, tandis que l'intensité magnétique, développée par influence dans une substance, n'en dépend nullement.

Les déterminations numériques rapportées dans ce travail, montrent que ce principe se vérifie dans toutes les circonstances où nous avons opéré.

J'ai donné, dans le § II, des tableaux qui expriment la valeur des effets produits sur un certain nombre de composés. Toutes ces déterminations sont rapportées à la répulsion de l'eau dans l'air, considérée comme terme de comparaison. On peut voir, d'après ces tableaux, que le corps solide le plus fortement repoussé est le bismuth, qui l'est près de vingt et une fois et demie plus que l'eau, et que le liquide qui est le plus attiré est une solution concentrée de protochlorure de fer, qui est attirée soixante-six fois plus que l'eau est repoussée. Ces résultats font voir que, si tous les corps obéissent à l'action des aimants, ils sont loin d'acquérir une intensité d'action aussi forte que celle qui se développe dans le fer, le nickel et le cobalt à la température ordinaire. Les nombres donnés dans le § III montrent que

le liquide qui est le plus fortement magnétique, le protochlorure de fer en dissolution, a une action qui, à volume égal, n'est pas les 26 millionièmes de celle qui est exercée sur le fer : à poids égal, cette action est représentée par 140 millionièmes. Les oxydes de fer, de nickel, et peut-être le chrome, le manganèse et le platine, se rapprochent davantage des trois métaux magnétiques. On peut donc admettre, d'après cela, qu'entre le bismuth, d'une part, et le fer, le nickel et le cobalt, de l'autre, lesquels ont sensiblement le même magnétisme spécifique à la température ordinaire lorsqu'ils sont à l'état de pureté, se groupent toutes les autres substances sous le rapport de leur puissance magnétique.

Puisque les corps solides et liquides obéissent à l'action des aimants, les gaz doivent également être influencés; seulement, à priori, on aurait pu présumer que les actions seraient très-faibles, vu le peu de masse soumise à l'action du magnétisme. Mais il n'en est pas ainsi dans toutes les circonstances des expériences. Le § IV contient les détails des expériences que j'ai faites à ce sujet, et les mesures des attractions et des répulsions de différents corps placés successivement dans le vide et dans divers gaz; le pouvoir magnétique de ces gaz se déduit de la différence des effets observés.

J'ai été conduit de cette manière à la conclusion que certains gaz, tels que l'azote, le protoxyde d'azote, l'hydrogène, l'acide carbonique, n'éprouvent aucune action appréciable de la part du magnétisme développé dans un électro-aimant, eu égard à la torsion d'un fil d'argent de omm,045 de diamètre et de 35 centimètres de longueur, mais que l'oxygène est magnétique à un assez haut degré pour que son action puisse être facilement mesurée. L'air est également magnétique; mais, comme sa puissance n'est guère que le cinquième de celle de l'oxygène, il en résulte que l'effet n'est dû qu'à la présence de ce dernier gaz.

En cherchant à démontrer le pouvoir magnétique de l'oxygène par une autre méthode que par les différences d'attraction ou de répulsion qui se manifestent sur de légers barreaux de verre ou de cire, plongés successivement dans le vide et dans l'oxygène, j'ai pensé à mesurer l'action exercée par les aimants sur des petits cylindres de charbon qui condensent en forte proportion certaines substances gazeuses. J'ai reconnu alors qu'un petit barreau en charbon, qui a condensé de l'oxygène, oscille entre les pôles d'un puissant électro-aimant, comme un petit barreau aimanté, tandis que, dans le vide, il est, en général, repoussé et toujours faiblement influencé par l'action du magnétisme.

L'acide carbonique et le protoxyde d'azote, qui se condensent plus que l'oxygène entre les pores du charbon, au lieu de présenter une forte attraction, donnent lieu à une légère répulsion. L'oxygène est donc un gaz où la puissance magnétique, par rapport aux autres gaz, se trouve exagérée; de même que le fer, le nickel et le cobalt, par rapport aux corps solides, présentent des effets magnétiques beaucoup plus considérables que ceux-ci.

En comparant la puissance de l'oxygène à celle du fer, suivant le procédé indiqué dans ce Mémoire, on trouve que l'oxygène, à poids égal, est attiré deux fois et demie autant qu'une dissolution concentrée de protochlorure de fer. En évaluant cette action d'une autre manière, on peut dire que 1 mètre cube d'oxygène, pris à 76 centimètres de pression, puis condensé de manière à avoir la même densité que le fer, agirait sur une aiguille aimantée comme un petit cube de fer du poids de 5 décig, 4. D'après cela, 1 mètre cube d'air aurait une action représentée par 11 centigrammes.

Si l'on réfléchit que la terre est entouréed'une masse d'air équivalant au poids d'une couche de mercure de 76 centimètres, on peut se demander si une pareille masse de gaz magnétique, continuellement agitée, et soumise à des variations régulières et irrégulières de pression et de température, n'intervient pas dans quelques-uns des phénomènes dépendant du magnétisme terrestre. Si l'on calcule, en effet, quelle est la puissance magnétique de cette masse fluide, on trouve qu'elle équivaut à une immense lame de fer, d'une épaisseur d'un peu plus de 10 de millimètre de diamètre, et qui couvrirait la surface totale du globe.

Dans le § V, j'ai comparé les pouvoirs magnétiques des liquides transparents avec les effets de polarisation rotatoire que l'on observe lorsque ces substances sont placées entre les pôles d'un aimant. J'ai été conduit à ces conséquences, que les liquides attirés, comme ceux qui sont repoussés par les aimants, manifestent également ces propriétés; seulement, la rotation magnétique varie en sens opposé du pouvoir d'attraction, sans qu'il y ait aucune proportionnalité entre les nombres qui expriment ces deux actions. Ainsi la rotation est d'autant moindre, que le pouvoir magnétique est plus grand; et elle est d'autant plus forte, que les corps sont moins magnétiques, c'est-à-dire qu'ils sont repoussés avec plus de force par les aimants. Ces deux ordres de phénomènes, quoique provenant de la même cause, ne suivent donc pas les mêmes lois.

En résumé, les résultats consignés dans les quatre premiers paragraphes tendent à démontrer que les attractions et les répulsions exercées sur les différents corps, quel que soit le pôle de l'aimant dont on les approche, dépendent de la même cause, et non de deux ordres de phénomènes différents. En effet, dans les conditions de nos expériences, les attractions et répulsions suivent les mêmes lois et varient de la même manière, proportionnellement au carré de l'intensité magnétique; en outre, l'action exercée sur une substance plongée dans un milieu matériel, est la différence des actions produites sur cette substance et sur le milieu déplacé.

On peut se demander comment il se fait que, dans le vide, tous les corps ne soient pas attirés par les aimants, quand il n'y a plus de particules matérielles environnantes qui, par leur réaction, puissent donner lieu à une répulsion, et que des substances, telles que le bismuth, le soufre, le phosphore, soient presque autant repoussées dans le vide que dans l'air. On est alors conduit à admettre que le milieu éthéré à l'aide duquel se transmettent les actions magnétiques est influencé de la même manière, quoiqu'à un degré dissérent, dans une enceinte vide que dans une enceinte contenant de la matière, et qu'une enceinte vide se comporte comme un milieu plus magnétique que la substance la plus repoussée; c'est-à-dire, en d'autres termes, que le vide est au moins plus magnétique que le bismuth. Je ne vois rien qui s'oppose à cette manière de voir, et je pense qu'il est plus simple de déduire ainsi l'explication des attractions et des répulsions magnétiques de l'action d'un seul agent, que d'avoir recours à l'existence du diamagnétisme.

On peut voir que, dans ce travail, j'ai eu surtout pour but de mettre en évidence l'influence que peuvent exercer les milieux environnants sur les phénomènes magnétiques, influence dont on n'avait pas tenu compte jusqu'ici. Il est possible que, pour certains effets électriques, on doive recourir à des considérations du même genre.

Dans un prochain Mémoire, je compte examiner l'action de la chaleur sur les phénomènes magnétiques de tous les corps, les expériences, jusqu'à présent, n'ayant été faites qu'entre 10 et 12 degrés de température. J'espère aussi, à l'aide d'instruments encore plus sensibles, mesurer les essets produits sur les gaz autres que l'oxygène, et les actions exercées sur les milieux cristallisés.

## TABLEAUX D'EXPÉRIENCES.

Tableau n° I. — Barreau cylindrique en soufre, long de 25 millimètres et pesant 840 milligrammes. Fil de torsion en argent, de omm,045 de diamètre et long de 70 centimètres.

(Le signe + indique une attraction', et le signe - une répulsion.)

MILIEU  dans lequel est plongé le barreau.	ANGLE de torsion A mesurant l'effet de l'électro- aimant.	ANGLE i donné par la boussole des sinus.	carré du sinus de i, le rayon du cercle étant 10.	QUOTIENT de A par sill <sup>2</sup> i donnant la force pour l'intensité d'aiman— tation 1.
Air	- 35,80 - 4,20 + 2,52 - 1844 - 1820	39. 0 40.18 38.32 36. 0	39,61 41,84 38,81 34,55 33,58	-0,9038 -0,9038 -0,1004 +0,0649 -53,372 -54,200 - 2,606

Tableau nº II. — Barreau cylindrique en cire blanche de même volume que le cylindre en soufre du tableau nº I.

MILIEU - entourant le barreau	ANGLE de torsion A.	ANGLE i de la boussole des sinus.	SIN <sup>2</sup> i.	QUOTIENT de A par sin <sup>2</sup> i.
<b>Air.</b>	- 13 <sup>°</sup> ,23	38° 2′	37,96	— o,3485
Eau	+ 9,7	37.15	36,64	+ 0,2647
Dissol. de chlorure de magnésium.	+ 13,2	36. 2	34,61	+ 0,3816
Dissolution de sulfate de nickel	<b>–</b> 55,35	35.12	33,23	— 1,665 <sub>7</sub>
Idem	<b>— 52,8</b> 0	34. 5	31,41	<b>- 1,6810</b>

## Tableau nº III.

	PILE DE 30 ÉLÉMENTS.				
milieu dans lequel est plongé le barreau de soufre.	TORSION  mesurant l'action du  magnétisme.	HEURE de l'observa- tion.	népulsion dans l'air au même instant.	RAPPORT des effets produits, l'action dans l'air étant — 10.	
Air.  Eau.  Air.  Dissolut. de sulfate de nickel.	- 3,45 - 37,00	11.41,0	- 42,55 - 39,06 " - 34,67	- 0,88 "	
Air		12.30,0	"	— J0,22	
Protochlorure de fer étendu nº 3	-27,85 $-24,2$	3. 3,5	- 30,52 " - 23,5	- 93,73 " + 0,21	
Air	_	3.33,5 3.43,5		" + 1,1	
Persulfate de fer concentré  Air	- 22,2	3.58,0 4. 9,5 4. 15,5	"	—130,94 " — 2,25	
	20 ÉLÉMENT	s.			
Air	<b>–</b> 18,8	1.33,5	"		
Eau	•	"	"	"	
Air	"	n	"	n	
Dissolut. de sulfate de nickel. Air	-53,02 $-17,6$	1.57,0 2.21,5	— 18,10 "	— 29 <b>,2</b> 5	
Protochlorure de fer étendu nº 3		2.34,2 2.54,0	— 17,53 "	— 93,95 "	

Milieux	BARREAU DE SOUPRE. Longueur, 25 millimètres. Polds, 840 milligrammes.			BARREAU DE VERRE CREUX.  Long., 25 millim. Diamètre, 3 <sup>mm</sup> ,5.  Poids, 286 milligrammes.		
environnant les barreaux.	Torsion mesurant l'effet magnétique	Action magnétique dans l'air au même instant.	Action rapportée à l'air, celle-ci étant — 10.	Torsion mesurant l'effet magnétique	Action magnétique dans l'air au même instant.	Action rapportée à l'air, celle-ci étant — 10.
Eau	l .	- 17,50	_ 1,59	+ 9,0	+ 3,98	+ 22,62
rure de sodium nº 2 Dissol. de chlo-	- 1,10	_ 13,13	— o,83	+ 8,6	+ 3,6	+ 23,37
rure de calcium nº 2 Eau saturée de	- 0,1	- 12,35	— o,o8	+ 8,85	+ 3,6	+ 24,44
protosulfate de fer cristal no 1. Alcool rectifié, à	<b>—220,25</b>	- 11,89	-185,20	<b>—93,63</b>	+ 3,6	-260,09
96 pour 100	- 3,55	<u> </u>	3,40	+ 7,2	+ 3,6	+ 20,00

Tableau nº V. — Autre barreau de soufre, analogue aux précédents.

MILIEUX environnant le barreau.	TORSION Mesurant l'effet magnétique.	RÉPULSION dans l'air au même instant.	roasions par rapport à l'air, l'action dans l'air étant — 10.	
Eau	+ 4,6	- 12,02	+ 3,83	
	- 35,06	- 10,02	- 34,99	
	- 17,4	- 8,75	- 19,88	

(347) Tableau nº VI.

SUBSTANCES.	ronsion mesurant l'action du magnétism.	ANGLE de la boussole des sinus.	SIN <sup>2</sup> i, le rayon étant 10.	RAPPORT de la torsion au sin² i.
Sélénium dans l'air	- 8,25 - 21,0 - 8,1 - 26,25	37.25 37.11 38.30	36,92 36,53 38,75	-0,5390 -0,2128 -0,5688 -0,2217 -0,6775 -0,2339

Tableau nº VII. — Le fil de torsion est un cheveu, long de 35 centimètres. Le barreau qui obéit à l'action de l'aimant est un petit tube de verre mince, soudé à ses deux extrémités, long de 35 millimètres, d'un diamètre de 7 millimètres et pesant 0<sup>sr</sup>,742. La pression barométrique était de 0<sup>m</sup>,749.

	MILIEU dans lequel oscille le barreau de verre.	ronce de torsion exprimant l'action de l'électro- aimant.	ANGLE ¿ de la boussole des sinus.	SIN <sup>2</sup> i, le rayon étant 10.	QUOTIENT  de la  torsion par  sin² i.
	Oxygène sec à la press. om,749  Id	+ 7,17 + 6,47	24.41 24.19		+0,4113 +0,3815
				Moyenne	0,3964
	Vide fait à 3 <sup>mm</sup> ,5	+ 15,32	24.36	17,33	+0,88 <b>40</b>
LES.	Oxygène sec	+ 6,80	24.12		+0,40 <b>38</b>
i ş	Id	-6,55	<b>24.</b> 5	16,65	+0,3934
20 COUPLES.	1d	+ 6,70	24.30	17,20	+0,3900 ———
				Moyenne	+0,3 <u>9</u> 61
	Vide fait à 3 <sup>mm</sup> ,5	+ 14,87	24.33		+o,8616
	<i>Id.</i>	+ 14,28	<b>24</b> . 0	16,54	+o,8633
				Moyenne	+0,8625

( 348 ) Suite du Tableau nº VII.

	MILIEU dans lequel oscille le barreau de verre.	FORCE de torsion exprimant l'action de l'électro- aimant.	ANGLE i de la boussole des sinus.	SIN <sup>2</sup> i, le rayon étant 10.	QUOTIENT de la torsion par sin² i,
	Oxygène sec	+ 12,00 + 12,00 + 1,135	33.30 33.30 33. o	30,46	+0,3939 +0,3939 +0,3827
	Vide fait à 3 <sup>mm</sup> ,5	+ 24,50 + 23,20	32.35 31.40	29,00	+0,3902 +0,8448 +0,8418
			·		<del></del>
	Air sec à 0 <sup>m</sup> ,749	+ 20,7 + 19,40 + 18,57	31.25 30.50 30.25	26,27	+0,7 <sup>6</sup> 19 +0,7385 +0,7245
COUPLES	Vida fais à 2mm 5	/5	2		+0,7416
8	Vide fait à 3 <sup>mm</sup> ,5	+ 20,45 + 20,35	30.10 29.42	24,55	+0,8099 +0,8289
	Air sec	+ 18,05	29. 0	<b>23</b> ,50	+0,8194 +0,7681
	14	+ 17,52	28.40	23,01 Moyenne	+0,7614 +0,7647
•	Vide fait à 3 <sup>mm</sup> ,5	+ 19,7 + 18,75	28.30 28. o	22,76 22,04	+0,8656 +0,8508
				Moyenne	+0,8582
	Tube plongé dans la disso- lution de chlorure de ma- gnésium. Densité, 1,3197.	+154,5	39.30 37.40 37.11	40,45 37,33 36,55	+4,0049 +4,1388 +4,0525
	ancorum. Denorte, 1,019/	, <del></del> .140,0	37.11	·	+4,0523 +4,0654
<del></del>					<del></del>

Tableau nº VIII. — Fil de torsion en argent de 0<sup>mm</sup>,045 de diamètre et de 35 centimètres de longueur. Barreau composé d'un petit tube de verre dans lequel on a coulé de la cire. Pression barométrique, 0<sup>m</sup>,7602.

MILIEU dans lequel se trouve le barreau.	ronce de torsion.	ANGLE i de la boussole des sinus.	sin <sup>1</sup> i, le rayon étant 10.	QUOTIENT  de la  force par  sin <sup>2</sup> i.	nowbre relatif au gaz.
Vide fait à 7 <sup>mm</sup> ,5	- 4,2 - 5,3 - 4,3 - 5,3	36.55' 36.23 36.23 36.23	35,19 35,19 35,19	-0,1165 -0,1506 -0,1221 -0,1506	n n
Oxygène sec à o <sup>m</sup> ,7602  Id On fait le vide Oxygène sec Vide		35.36 35.36 35.8	34,22 33,89 33,89 33,12 33,12	-0,2674 -0,2674 -0,1157 -0,2687 -0,1163	# !! !!
Air secVide	— 4,75 — 3,70		32,19	-0,1476 -0,1149 r l'air	<i>"</i>
Eau distillee	+19,95 +19,30	•	27,35	+0,7009 +0,7057 	"

Tableau n° IX. — Fil de torsion en argent. Barreau de charbon de bois de chêne, recuit au rouge dans du sable. Ce barreau a 31 mm, 3 de longueur, 9 mm, 5 de diamètre et pèse 1 gr, 410.

MILIBUX dans lesquels se trouve le barreau.	TORSION mesurant l'action de l'aimant	ANGLE i de la boussole des sinus.	SIN <sup>3</sup> i, le rayon étant 10.	QUOTIENT de la torsion par sin² i.
Vide fait à 3 <sup>mm</sup> ,5	-4,35	39.15	40,03	-0,10 <b>8</b> 6
Oxygène sec à la pression ordinaire.	+19,65	38.43	39,12	+0,5023
Vide (après un séjour de 20 minutes du charbon dans le vide)		36.50	35,94	o,o <u>o</u> 32
Oxygène sec	2	<b>3</b> 6 <b>.28</b>	"	"
du barreau dans ce gaz)		<b>35.4</b> 5	34,13	+0,5098
Air sec à la pression ordinaire	1	34.31	"	n
Idem (après un séjour de 20 minutes du barreau dans ce gaz)	1	34. o	31,27	+-o,o383

## SUR LA MANIFESTATION DU POUVOIR ROTATOIRE MOLÉCULAIRE, DANS LES CORPS SOLIDES (\*);

PAR M. BIOT. '

(Présenté à l'Académic des Sciences, le 10 décembre 1849.)

- Section II. Propriétés rotatoires manifestées par les molécules de l'acide tartrique, mis en fusion par la chaleur, puis solidifié à l'état amorphe.
- 1. D'après ce qui a été établi dans la section précédente, lorsque l'acide tartrique cristallisé est dissous dans l'eau pure, le pouvoir absolu qu'il exerce sur un rayon de lumière simple, est représenté, avec toute la précision que l'on peut atteindre, par l'expression linéaire

$$[\alpha] = A + Be,$$

où e désigne la proportion d'eau contenue dans la solution, et A, B deux coefficients numériques, dont le premier A varie avec la température, tandis que le second B conserve une valeur constante.

Pour le rayon rouge en particulier, tel que le transmettent les verres colorés par le protoxyde de cuivre, les expériences donnent B égal à  $+14^{\circ},3154$ , [ $\alpha$ ] étant calculé en prenant le décimètre comme unité de longueur; et les valeurs variables de A sont très-approximativement telles que les présente le tableau rapporté page 226,  $\S$  3.

2. Si une pareille solution pouvait être maintenue transparente jusqu'à la limite où e deviendrait nul, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'elle fût entièrement privée d'eau libre, le pouvoir rotatoire [α] exercé sur le rayon rouge se réduirait à A; et comme, selon le tableau du § 3, A devient nul entre les températures de 22 et 23 degrés centésimaux,

<sup>(\*)</sup> Voyez la Section Ire, page 215.

il s'ensuit que, dans cet intervalle thermométrique, l'acide n'imprimerait aucune déviation aux rayons rouges. Dans les températures plus élevées, il les dévierait vers la droite, dans de plus basses vers la gauche, conformément au signe propre des valeurs du coefficient A; du moins, en admettant que la forme linéaire de  $[\alpha]_r$ , conclue des expériences, où e n'a jamais pu être abaissé au-dessous de  $\frac{1}{2}$ , se trouvât encore applicable sans erreur, depuis cette valeur, jusqu'à la limite si lointaine de e nul, ce qui est peu à espérer.

3. Toutesois, en considérant cette extension comme pouvant seulement sournir une évaluation approximative, elle assignerait aux déviations observables des valeurs très-faibles, à toutes les températures habituelles où les conditions de l'expérience pourraient être physiquement réalisées. En esset, e devenant nul, la proportion e de l'acide dans l'unité de poids serait 1; de sorte que, si la transmission était opérée à travers une épaisseur l exprimée en décimètres, la déviation  $\alpha$  imprimée au rayon rouge serait

$$\alpha_r = l \delta A$$
.

D'après les expériences consignées dans mon premier Mémoire (Mémoires de l'Académie des Sciences, tome XV, page 138), la densité de cet acide à l'état de désagrégation, mais non cristallisé, a été trouvée 1,68124, valeur tant soit peu, mais à peine, moindre que celle qu'il possède à l'état de cristal. Supposons l'observation faite à travers une masse rendue ainsi solide et amorphe, dont l'épaisseur soit 76 millimètres, laquelle devra s'exprimer par 0,76, puisque nous prenons le décimètre pour unité de longueur. Je choisis cette épaisseur comme type, parce que c'est la plus grande que j'aie pu réaliser expérimentalement, dans les conditions précédentes, comme on le verra dans un moment. Avec ces données numériques, la déviation a, devient

$$\alpha_r = 0.76.1.68124 A = 1.278 A.$$

Maintenant si l'on applique au second nombre les valeurs de A, relatives au rayon rouge, qui sont rassemblées dans notre tableau de la section I<sup>re</sup>, § 3, on trouvera que dans tout l'intervalle de température compris entre 19 et 26 degrés, la déviation négative ou positive de ce rayon  $\alpha$ , n'atteindra pas 1 degré, de sorte qu'elle sera à peine sensible; d'autant que la coloration presque inévitable de l'acide rendu amorphe, empêchera d'y appliquer les plaques à deux rotations. On ne pourrait espérer de rendre cette faible déviation appréciable par des mesures, qu'en faisant l'expérience aux températures les plus basses que le tableau embrasse; et encore, en supposant toujours que l'on pût l'étendre, sans erreur, à des circonstances si éloignées de celle qui ont servi à sa confection.

4. J'avais indiqué sommairement ces conséquences dans mon Mémoire (Académie des Sciences, tome XV, page 210). J'aurais pu ajouter que des effets analogues devraient se manifester pour les autres rayons simples, avec des valeurs de déviations différentes. Mais, quelques essais que je tentai pour mettre ces idées à exécution ne m'ayant pas réussi, je me bornai à les présenter sous un point de vue spéculatif, et j'avais renoncé depuis à l'espoir de les réaliser. Heureusement, dans les premiers mois de cette année (1849), notre confrère, M. A. Laurent, m'apprit qu'au moyen d'une manipulation spéciale, qu'une pratique réitérée lui avait rendue facile et sûre, il pouvait fondre par la chaleur, et solidifier ensuite, à l'état amorphe, des masses d'acide tartrique pesant jusqu'à 2 ou 300 grammes, en les conservant transparentes, sans leur faire rien perdre de leur substance, ou en leur en faisant perdre à sa volonté. De plus, par un mouvement spontané de ce zèle scientisique qui le distingue si éminemment, M. Laurent m'ossrit d'effectuer pour moi cette préparation, autant, et aussi souvent, qu'elle pourrait être nécessaire à mes recherches, ce qu'il a fait depuis avec une bienveillance que je n'ai pas pu

épuiser. Non-seulement son assistance active m'a servi pour constater le fait que je voulais voir, mais elle m'a mis en état d'en étudier beaucoup d'autres, qui, sans elle, ne m'auraient pas été accessibles. M. Laurent ne peut pas savoir quel plaisir on procure à un vieillard, en lui donnant les moyens de réaliser une idée qu'il a depuis longtemps conçue. Je désire que ma reconnaissance le lui apprenne.

5. Pour les expériences que nous avions à faire, voici comment M. A. Laurent procédait.

La quantité requise d'acide tartrique cristallisé, variant de 50 à 300 grammes, était d'abord finement broyée. On l'introduisait ensuite dans des fioles de verre mince à long col, en y ajoutant quelques gouttes d'eau qui, sous la première impression de la chaleur, formant avec les parcelles inférieures de l'acide une dissolution très-concentrée, permettent aux supérieures de se fondre à leur tour, sans recevoir immédiatement la transmission calorifique par contact avec le verre, ce qui aurait amené leur coloration. Ces sioles étaient, au besoin, munies de bouchons à l'émeri, qui servaient à les fermer quand on voulait y conserver l'acide, pour le soumettre à des épreuves ultérieures après qu'il se serait de nouveau solidifié. Dans de tels cas, on pesait d'abord la fiole vide et sèche, avec son bouchon de verre. On la pesait encore aussi après y avoir introduit l'acide cristallisé, privé d'eau hygrométrique, et l'on obtenait le poids de celui-ci par différence. Enfin, on la pesait encore avec l'acide fondu, pour avoir de même le poids de ce dernier; et, selon qu'il se trouvait égal ou inférieur à l'autre, on savait si la fusion s'était opérée sans dissipation de la substance primitive, ou avec une perte que la comparaison faisait apprécier. L'expérience avait donné à M. A. Laurent un sentiment parfaitement sûr du degré où il fallait amener la liquéfaction, pour atteindre ce point précis d'égalité, ou le dépasser; et les pesées ont constamment consirmé ses prévisions à cet égard.

Pendant toute la durée de l'exposition au feu, le col de la fiole est presque continuellement tourné autour de son axe, dans une position oblique à la verticale, pour que l'impression calorifique se répartisse également sur toutes les parties de ses parois, et que la matière intérieure, constamment remuée, la reçoive de plus près, en des portions de sa masse toujours nouvelles. Quand on ne découvre plus aucune parcelle de matière solide, on maintient encore la siole sur le seu pendant quelques instants, en la tournant toujours, pour assurer complétement la liquéfaction, ou opérer la déperdition partielle jusqu'au degré voulu. Ce terme étant atteint, on retire la fiole. Si l'on veut y conserver l'acide pour l'étudier ensuite à l'état de solution, quand il se sera solidifié, on le promène sur ses parois intérieures, de manière qu'il s'y étende en une couche mince, qui bientôt devient adhérente au verre; alors on bouche la siole, et la matière se trouve abritée de l'humidité ambiante. Quand elle est devenue solide et qu'elle est suffisamment refroidie, si on lui a enlevé beaucoup d'eau, la différence de sa dilatabilité à celle de l'enveloppe vitreuse y détermine un craquement qui la fait se traverser par une multitude de fissures; et cette circonstance accélère singulièrement sa dissolution par les liquides que l'on met en contact avec elle. Si, au contraire, on a pour but d'observer les essets produits sur la lumière polarisée par la masse de l'acide redevenue solide et amorphe, on procède d'une autre manière. Sur le même fourneau où l'on opère, on dispose une petite cuve rectangulaire dont les parois sont formées par des glaces minces, exemptes de pouvoir polarisant propre; et l'on échauffe progressivement ces parois jusqu'à ce que leur température soit assez élevée pour qu'on puisse y verser l'acide chaud et bouillant, sans les rompre. Cela fait, on applique sur le haut de la cuve un obturateur qui la ferme hermétiquement; on laisse le tout reposer, et se refroidir spontanément, avec lenteur. La

masse est d'abord troublée par une multitude de petites bulles qui partent de tous ses points; mais bientôt elles se portent presque toutes à la surface supérieure, laissant l'intérieur suffisamment limpide pour transmettre abondamment la lumière. Établissant donc alors la petite cuve sur l'appareil de polarisation, il devient très-facile d'observer les effets optiques de la matière intérieure, soit quand elle est encore chaude et liquide, soit quand elle est refroidie et solidifiée. Ces dernières conditions étant surtout celles que j'avais en vue, j'ai mis d'abord à profit la bonne volonté de M. A. Laurent pour les réaliser; et je vais décrire les résultats qu'elles ont offerts dans plusieurs expériences successives.

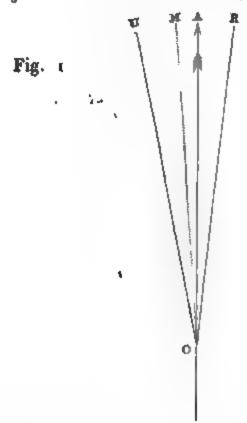
6. Pour la première, les dimensions latérales de la cuve rectangulaire étaient 70 millimètres et 40 millimètres. Je la désignerai par la lettre C. Après y avoir versé l'acide fondu et bouillant, on l'a laissée en repos jusqu'à ce que la transparence fût rétablie; puis on l'a portée dans le trajet du rayon polarisé, en la lui faisant traverser par l'épaisseur la plus grande, celle de 70 millimètres. Voici les effets qui se sont produits.

L'observation a d'abord été faite quand l'acide était encore chaud, mais devenu déjà imparfaitement liquide, par le progrès de son refroidissement. Dans cet état d'agrégation pâteuse, et de température encore élevée, il exerçait une forte déviation vers la droite, comme je l'avais plusieurs fois constaté antérieurement pour d'autres cas pareils. Ce phénomène est la résultante de deux causes contraires. D'une part, la privation d'eau amoindrit le pouvoir rotatoire de l'acide; d'une autre, l'élévation de la température l'exalte, et le second effet prédomine ici sur le premier.

Le lendemain, l'acide étant complétement refroidi et solidifié, je l'ai observé de nouveau. Je l'ai observé encore les jours suivants. La température ambiante était de

15 degrés, et le zéro de la division circulaire avait été soigneusement déterminé au moyen des plaques à deux rotations. Voici quels ont été les résultats dont MM. A. Laurent, Regnault et Ch. Gerhardt ont bien voulu se rendre témoins avec moi. La lumière blanche, transmise directement à travers la masse solide, en ressort jaunâtre, par absorption. Lorsque la section principale du prisme analyseur est dirigée dans l'azimut oo, qui coïncide avec la direction de la polarisation primitive, on voit une image ordinaire O, fortement jaunâtre, et une image extraordinaire E, d'une intensité faible, mais distincte, et qui est colorée en bleu pâle. En partant de cette position du prisme, si on le tourne vers la droite, l'image E augmente progressivement d'intensité, en passant d'abord au bleu blanchâtre, puis au blanc. Si, au contraire, on tourne le prisme vers la gauche, l'image E diminue d'abord d'intensité, en restant bleue. Elle atteint ainsi un minimum d'intensité où elle est presque évanouissante, et qui répond à l'azimut — 2° \. Au delà de ce terme, en continuant de tourner le prisme vers la gauche, elle reparaît avec une couleur orangérougeâtre extrêmement marquée, qui forme un contraste soudain avec la teinte bleue qui précédait; en sorte que leur dissemblance est surtout manifeste dans cette alternative. Si l'on tourne encore davantage le prisme vers la gauche, cet orangé pâlit et passe au blanchâtre. Ces apparences ne sont pas accidentelles, et on ne peut pas non plus les attribuer à un état de trempe qu'aurait pris la masse solidifiée. Car les teintes de l'image E se montrent sensiblement pareilles, et parcourent les mêmes phases de variation, quelles que soient les portions de la masse que le rayon traverse, pourvu que la longueur de son trajet ne change point. D'ailleurs, quand on les a observées ainsi à travers la plus grande dimension de la cuve rectangulaire, on reconnaît qu'elles se produisent encore dans des amplitudes moindres à travers la plus petite, comme aussi à travers toutes les masses rectangulaires d'acide soumises à la même préparation. Il n'est donc pas douteux que ces apparences ont tous les caractères des phénomènes rotatoires; et il ne reste ainsi qu'à les analyser dans leurs détails, pour découvrir le mode de déviation et de dispersion, qui s'y trouve réalisé.

- 7. A cet effet, il suffit de se rappeler le principe suivant. Lorsqu'un faisceau lumineux homogène de l'intensité I, est complétement polarisé dans un sens unique, si l'on amène la section principale du prisme analyseur sur cette direction, tous les éléments de I subissent, dans ce prisme, la réfraction ordinaire; de sorte que, dans ce cas, l'image ordinaire O est totale, et l'image E absolument nulle. Si l'on sort la section principale de cette direction, en la détournant, soit vers la droite, soit vers la gauche, l'image E reparaît; et, pour chaque écart angulaire ± α, son intensité est I sin¹ α. Cette loi physique est due à Malus.
- 8. Pour en faire l'application aux apparences phénoménales que j'ai tout à l'heure décrites, je construis la fig. 120,



que je suppose tracée dans un plan perpendiculaire au faisceau de lumière blanche préalablement polarisée, qui traverse la masse d'acide solidifié, sous l'incidence nor-

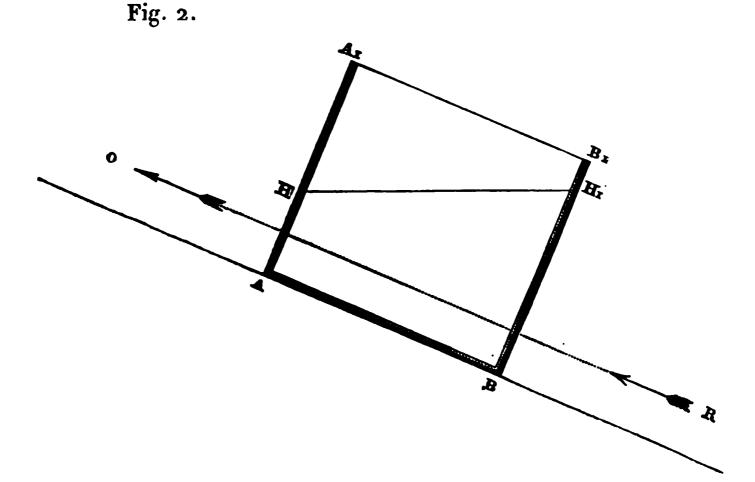
male, et en ressort sous cette même incidence, après y avoir perdu quelques-uns de ses éléments calorifiques par absorption. La droite OA marque, dans ce plan, la direction de la polarisation primitive; et OM la direction à gauche de celle-là de 2º, sur laquelle, lorsqu'on y amène la section principale du prisme analyseur, l'image E devient presque évanouissante (1). Cette dernière particularité nous montre que tous les rayons simples, contenus dans le faisceau transmis, qui n'ont pas été dépolarisés par éparpillement, ont leurs plans de polarisation répartis des deux côtés de OM, dans des amplitudes angulaires extrêmement petites, puisque le produit I sin² a devient alors insensible à l'œil, non-seulement pour chacun d'eux, mais pour leur somme même. Maintenant, si nous écartons la section principale du prisme de cette direction OM, en la portant quelque peu vers la droite, nous voyons l'image E reparaître, d'abord très-faible et d'une teinte bleuâtre; puis plus abondante et d'un bleu blanchâtre; puis bientôt d'un blanc incomplet, qui comprend tous les éléments de la lumière transmise, réunis sensiblement dans leurs proportions d'intensités naturelles. La décoloration progressive de la teinte bleue de E, dans ce mouvement du prisme, prouve, qu'à des écarts minimes de la section principale vers la droite de OM, presque tous les rayons simples du faisceau transmis contribuent déjà, en proportions sensibles, à la formation de l'image E, avec cette condition que les plus réfrangibles y dominent; de sorte que le produit I sin<sup>2</sup> a est alors, en somme, plus abondant pour eux que pour les autres. Ainsi,

<sup>(1)</sup> La masse d'acide solidifié contient toujours un plus ou moins grand nombre de petites bulles vides, et de stries intérieures, qui éparpillent et dépolarisent une portion de la lumière transmise. Une moitié de cette portion dépolarisée doit donc entrer toujours dans la formation de l'image E; et c'est sans doute ce qui la rend surtout perceptible dans un azimut de minimum si proche de la direction de la polarisation primitive OA. Aussi, ne présente-t-elle alors qu'un faible résidu de lumière diffuse, où l'on ne distingue aucun caractère de coloration.

en se portant à droite de OM, la section principale s'est éloignée des directions de polarisation qui sont propres à ces éléments les plus réfrangibles. Je figure l'écartement extrême de ces directions à gauche de OM, par la droite OU, assujettie à la condition que l'angle AOU, formé dans ce sens, ait une amplitude très-petite que je n'entreprends pas de spécifier. Ceci reconnu, ramenons la section principale du prisme sur OM, ce qui rendra de nouveau l'image E évanouissante; puis écartons de nouveau le prisme de cette direction; mais, cette fois, en le portant quelque peu vers la gauche. Aussitôt E reparaît encore. Mais alors, dans son premier état de faiblesse, sa teinte n'est plus bleue, elle est orangé-rougeâtre; c'est-à-dire que les rayons les moins réfrangibles y dominent, tandis que la proportion des plus réfrangibles y est amoindrie. Donc, par ce mouvement vers la gauche, la section principale du prisme analyseur s'est éloignée des plans de polarisation propres aux premiers; de sorte que les directions de ces plans sont évidemment 'situées à droite de OM, dans une amplitude angulaire qui ne peut être que très-petite, comme nous l'avons primitivement constaté. Je désigne leur écartement extrême en ce sens, par la ligne OR, que je trace à droite de OA pour le seul motif de rendre la figure plus distincte, sans vouloir aucunement exprimer que l'amplitude de leur dispersion s'étende effectivement au delà de OA, ce que je ne saurais affirmer. Les deux limites de dispersion OU, OR, se trouvant ainsi établies à de très-petites distances angulaires de la ligne OM, qui est située à gauche de OA, direction de la polarisation primitive, il est tout simple qu'en dirigeant la section principale du prisme analyseur sur OA même, on ait une image extraordinaire E, dans laquelle les rayons les moins réfrangibles, particulièrement les rouges, entrent pour une proportion très-faible, ou même insensible, puisque cette ligne OA doit être extrêmement rapprochée de la direction de polarisation qu'ils ont

acquise en traversant la plaque d'acide solide et amorphe. Donc, si la déviation que ces rayons subissent alors n'est pas rigoureusement nulle, comme l'annonçait l'induction tirée des expériences faites sur les solutions aqueuses, il est du moins certain qu'elle ne peut être que fort petite, et plutôt saisissable par le raisonnement que par l'observation. Cette concordance dépasse de beaucoup ce que l'on aurait pu attendre d'une loi physique prolongée aussi loin des données expérimentales qui ont servi à l'établir; et je n'aurais pas osé l'espérer.

9. Une des expériences ainsi effectuées a eu spécialement pour but d'étudier l'action rotatoire de l'acide fondu, quand il est encore liquide; et d'observer les phases d'affaiblissement de cette action à mesure qu'il se refroidit. J'y employai une autre cuve rectangulaire à parois de glaces, dont la dimension longitudinale était de 76 millimètres, la transversale de 46 millimètres. Les parois étaient assez hautes, pour que la cuve étant à demi remplie, l'acide fondu ne débordât point quand on la posait sur le plan incliné, que l'on avait adapté à l'appareil de polarisation, pour lui servir de support; c'est ce que représente la fig. 2, où HH<sub>4</sub>



désigne la surface horizontale de l'acide liquésié, et RO, le rayon polarisé transmis à travers sa masse, normalement aux parois de la cuve AB A, B,. Aussitôt après que l'acide bouillant eut été versé dans la cuve, on l'établit sur l'appareil, dont le zéro avait été soigneusement déterminé à l'avance, et on se hâta de faire les observations ici rapportées. La lumière blanche des nuées, transmise directement à travers la masse de l'acide, en ressortait colorée en jaune, par absorption.

Azimut	couleur	couleur
de déviation.	de l'image ordinaire.	de l'image extraordinaire
«	O	E
+ 16°	Jaune. Jaune presque total.	Bleu blanchâtre abondant. Sensiblement évanouie.

Depuis  $\alpha = 0^{\circ}$  jusqu'à  $\alpha = + 16^{\circ}$ , l'image E ne fait que s'affaiblir en restant bleue. Elle s'éteint presque totalement quand  $\alpha = + 16^{\circ}$ ; et, pour des valeurs plus grandes. de a, elle reparaît aussitôt colorée en orangé-rougeâtre trèsmarqué. A mesure que l'acide se refroidit, l'azimut de passage qui était d'abord à + 16° diminue progressivement. Puis, quand la masse solidifiée est revenue à la température ambiante, qui était d'environ 15 degrés, cet azimut se trouve transporté quelque peu vers la gauche, comme dans la première expérience, décrite § 8; et, dans cet état final, les couleurs de l'image E varient autour de son minimum d'intensité, par les alternatives que nous leur avons alors reconnues. C'est-à-dire, qu'avant l'azimut négatif de ce minimum, E est bleu; et après, orangé-rougeâtre; offrant ainsi, à gauche du plan de polarisation primitive, la même succession de changements qui s'opèrent ici à droite de ce plan dans la masse d'acide encore liquide, et même lorsque

devenue solide elle n'a pas encore complétement perdu la haute température qui la liquéfiait.

- 10. De là il résulte que, dans ces deux états, les plans de polarisation des divers rayons simples sont dispersés suivant un ordre relatif pareil; ceux qui appartiennent à la portion la plus réfrangible du spectre, étant, dans les deux cas, plus déviés que les moins réfrangibles, soit à droite, soit à gauche, du plan de polarisation primitif. Ces plans, d'abord les plus déviés vers la droite, ont dû, par conséquent, se rapprocher peu à peu des autres, les rejoindre dans un certain azimut, puis les dépasser vers la gauche et s'écarter d'eux dans ce nouveau sens, comme nous les y trouvons finalement établis. L'amplitude totale de leur déplacement angulaire a donc été relativement plus grande. C'est là un nouvel exemple de ce fait remarquable, que, dans tous, ou presque tous les phénomènes de lumière, les rayons les plus réfrangibles manifestent des propriétés plus mobiles que les moins réfrangibles; comme si la substance de ces rayons, supposée matérielle, offrait aux influences des agents physiques une sensibilité croissante avec la réfrangibilité.
- 11. En continuant de suivre les inductions tirées des solutions aqueuses, le pouvoir rotatoire de l'acide solidifié devait se porter totalement à gauche, et s'agrandir dans ce sens à mesure que la température s'abaisserait. Je voulus réaliser immédiatement les conditions de cette épreuve, en plaçant la cuve qui contenait l'acide solidifié, au centre d'une enveloppe de glace pilée, où je la laissai pendant vingt-quatre heures. Mais le refroidissement trop prompt qui s'ensuivit, eut pour effet de contraindre la masse de l'acide à se fendre comme une pierre qui se gèle; de sorte que la discontinuité qui s'opéra entre ses diverses parties, et l'état d'inégale compression ou de trempe qu'elles en reçurent, y rendit l'observation ultérieure des phénomènes rotatoires trop incertaine pour que l'on pût les mesurer. Il

fallut donc attendre une autre saison, où l'abaissement naturel de la température ambiante fournirait les conditions désirées d'un refroidissement plus lent et plus égal. Mais il ne fut pas possible de conserver jusque-là, dans l'état amorphe, les masses d'acide solide déjà préparées. Il s'y est développé, après peu de temps, des centres intérieurs de cristallisation qui ont détruit leur transparence; et l'on dut se borner à saisir la première occasion favorable de les renouveler pour réitérer l'observation.

12. Cette occasion se présenta vers la fin de novembre. Le 28, la même cuve C, déjà employée § 6, sut de nouveau partiellement remplie, par M. Laurent, d'acide tartrique fondu, formé avec les cristaux pris dans le même bocal que précédemment, et amené au même état de fusion. Après vingt-quatre heures de repos, dans la chambre même où se trouvait l'appareil de polarisation, la masse, spontanément refroidie, et solidifiée à l'état amorphe, fut observée une première fois, le 29 novembre, à la température ambiante, qui était de 3°,5. La lumière blanche, directement transmise, en ressortait d'un jaune pâle, comme dans la première expérience; et, de même encore, la netteté de la vision n'était interrompue que par de légères stries internes, et par quelques petites bulles disséminées dans l'intérieur de la masse, qui jetaient autour des contours des images principales une faible auréole de lumière dépolarisée, dont la persistance s'opposait à la disparition complète de l'image extraordinaire E, dans aucun azimut. Voici maintenant le tableau des résultats observés à l'œil nu d'abord, puis au verre rouge. J'ai à peine besoin de rappeler que les azimuts y sont caractérisés par le signe — quand ils sont pris à gauche, et par le signe + quand ils sont pris à droite, du plan de polarisation primitif.

AZIMUT de déviat. «	GOULEUR de l'image ordinaire. O	couleur de l'image extraordin. E	remarques .
o - 5	Jaune pâle. Jaune presque total.	Bleu. Blanc sale presque nul.	Résidu de la lu- mière diffuse dé- polarisée.
10 17 26 40	Blanc jaunâtre. Blanc sensiblement. Blanc sensiblement. Blanc un peu bleuâtre.	Orangé rougeatre. Jaune orangé. Jaune pâle. Jaune blanchâtre.	, ,
+ 40	Jaune blanchâtre.	Blanc un peu bleuâtre.	sensiblem. égales O, E, d'intensités sensiblem. égales

On a fait trois séries du verre rouge, chacune de dix observations, l'éclat du ciel étant quelque peu variable par intermittence. Elles ont donné, pour l'azimut de déviation du rayon rouge, les valeurs suivantes:

13. Ces nombres, dans leur marche et la succession de leurs détails, reproduisent tous les résultats de la première expérience, § 8; sauf que les déviations vers la gauche y sont agrandies par l'abaissement de la température, comme l'indiquaient les inductions tirées de la loi physique observée sur les solutions aqueuses. M. Laurent a bien voulu constater avec moi, par lui-même, qu'en effet cet agrandissement était de la dernière évidence. Si l'on applique à l'épaisseur actuelle o<sup>m</sup>,70, l'expression générale des déviations opérées par l'acide solide que nous avons établie § 8, elle donnera

$$\alpha_r = 0,70.1,68124 A = 1,177 A$$

peut multiplier à l'infini le nombre des corps où le pouvoir rotatoire moléculaire est rendu observable à l'état solide, comme il l'est à l'état de solution.

- 18. Par exemple, des expériences nombreuses ont établi que l'acide tartrique dissous dans l'eau se combine immédiatement à froid avec l'acide borique mis en sa présence; et que le système, ainsi formé, acquiert un pouvoir rotatoire considérable, dont l'énergie absolue dépend des proportions des trois corps qui le constituent. La même réaction s'opère par la fusion ignée de l'acide tartrique, mêlé au borique, sans le concours de l'eau. Alors, après le refroidissement, on obtient des masses solides, amorphes, bien plus continues et diaphanes que l'acide tartrique fondu sans addition, exerçant aussi, vers la droite, un pouvoir rotatoire bien plus considérable, dont l'énergie varie avec les proportions des deux corps. Ces produits se maintiennent beaucoup plus longtemps sans cristalliser, que ne fait l'acide tartrique seul. J'en mets ici plusieurs échantillons sous les yeux de l'Académie.
- 19. Quand cette existence d'un pouvoir rotatoire variable dans l'état solide me fut connue par l'expérience, d'accord avec les inductions qui me l'avaient fait prévoir, je mis à profit la complaisance de M. A. Laurent pour former des alliages d'acide tartrique et d'acide borique, en dosages mesurés, où le progrès d'accroissement du pouvoir rotatoire put devenir saisissable, après qu'ils se seraient solidifiés. Mais, comme je n'avais pas à ma disposition autant de cuves en glaces qu'il m'en aurait fallu pour diversifier ces produits, j'y suppléai par l'artifice suivant, qui me parut devoir parfaitement suffire pour fournir des résultats que je me proposais seulement de rendre approximativement comparables; et ils se sont, en effet, trouvés tels, à un degré de précision que je n'aurais pas espéré.

J'ai choisi, dans un magasin de verreries, une demidouzaine de flacons carrés, de même dimension, dont les

faces extérieures étaient planes et polies. Ils avaient été fabriqués dans un même moule, par un procédé d'insufflation mécanique. Leur capacité intérieure était égale, dans tous de 50 centimètres cubes. A l'intérieur, leurs surfaces étaient légèrement bombées, de pareilles courbures; l'intervalle des sommets opposés étant, dans tous, de 30 millimètres. La faiblesse de cette convexité saisait, qu'étant remplis d'eau, un faisceau de lumière parallèle donne des images nettes quand il est transmis à travers leur épaisseur, surtout par le centre de leurs faces, ce qui promettait une vision encore meilleure, quand ils seraient remplis par des corps solides plus réfringents. Je m'étais assuré, d'ailleurs, qu'en les observant ainsi, on n'y découvrait pas d'essets marqués dus à des actions polarisantes propres, probablement parce qu'on les avait recuits; et je ne me suis pas aperçu qu'il s'y en développat de telles, après qu'ils eurent été plusieurs fois chaussés pour recevoir les produits bouillants qu'on y versait, et qu'on y laissait lentement refroidir. On pouvait même constater alors qu'il ne s'y produisait pas d'effets pareils, à une grande distance de leur centre, où l'observation se faisait toujours.

20. Ces préparatifs étant faits, je composai d'abord trois mélanges pulvérulents d'acide tartrique et d'acide borique cristallisés, où ce dernier acide était en proportion croissante (1). J'en rapporterai tout à l'heure les dosages exacts; mais, provisoirement, je me bornerai à dire qu'en appelant A le poids de l'acide tartrique employé dans chacun d'eux, celui de l'acide borique était, fort approximativement, \(\frac{1}{10}\) A, \(\frac{2}{10}\) A, \(\frac{1}{10}\) A. Après qu'on eut rendu ces mélanges bien intimes par l'agitation, jointe à un nouveau broiement simultané de leurs éléments, M. A. Laurent les fit fondre, et les versa bouillants dans les flacons qui leur étaient destinés. Ils s'y moulèrent, par le refroidissement,

<sup>(1)</sup> L'acide borique était en paillettes et non pas à l'état vitreux.

Ann. de Chim. et de Phys., 3º série, T. XXVIII. (Mars 1850.)

en autant de masses solides de même épaisseur et de transparence à peu près égale. Mais, après qu'ils eurent été observés tous trois dans cet état, le mélange qui contenait la plus sorte dose d'acide borique commença, au bout de quelques jours, à s'obscurcir par la séparation partielle de ses éléments, et les deux autres seuls persistèrent. C'est pourquoi j'en formai un quatrième, où cet acide entrait pour une proportion un peu moindre, ce qui donna un produit d'une contexture homogène beaucoup plus stable, qui put être optiquement comparé aux deux qui avaient persisté. Or l'action de ceux-ci s'étant. trouvée alors sensiblement la même que dans la première observation qu'on en avait faite, il s'ensuit que les quatre purent être censés avoir été observés simultanément; et c'est ainsi que je les considérerai. Pour abréger, je désignerai ces quatre mélanges par les lettres A, B, C, D, en procédant du moins chargé, au plus chargé d'acide borique, et je rapporterai d'abord leurs dosages exacts.

désignation des mélanges.	PROPORTION D'AC	11	proportion d'acide borique dans l'unité de poids. B						
	Nombres.	Logarithmes.	Nombres.	Logarithmes.					
A	0,908518	i,9583333	0,0914825	2,9613383					
В	0,833465	1,9208875	0,166535	ī, <b>2</b> 215030					
С	0,788720	ī,8969229	0,211279	7,3248562					
D	0,767896	ī,8853026	0,232100	ī,3656758					

21. Je vais maintenant rapporter les déviations qu'ils imprimaient à la lumière polarisée, à travers les quatre flacons d'épaisseur égale où ils étaient contenus. On n'a pas fait ces observations avec le verre rouge, ce qui aurait pu exiger beaucoup de temps dans cette saison, sans aucune

utilité réelle. Car, voulant seulement obtenir des mesures qui fussent eomparables entre elles, il était bien plus facile, et tout aussi sûr, de les établir sur la teinte de passage, qui, dans le mode général de dispersion ici réalisé, coıncide très-approximativement avec la déviation du rayon jaune moyen : ce que la couleur jaune, propre aux quatre mélanges considérés, devait rendre encore plus exact dans le cas actuel. Comme toutes les analogies faisaient prévoir que les déviations de ce rayon type se trouveraient croissantes avec la proportion d'acide borique, on l'observait d'abord à travers le mélange D, où cette proportion était la plus forte; puis, l'ayant fixée, on laissait l'alidade du prisme analyseur à cette place, et on substituait le flacon C. Alors, la teinte de l'image E se voyait orangé-rougeâtre, montrant ainsi que, pour celui-ci, l'azimut de passage était moindre. On y ramenait l'alidade; et, substituant le flacon B, on observait une modification pareille, annonçant un nouvel affaiblissement relatif. La même chose arrivait encore quand on remplaçait celui-ci par le flacon A. Les valeurs de ces quatre azimuts de passage étaient d'ailleurs très-dissérentes les unes des autres, comme on va le voir par les nombres. Mais le même procédé de substitution aurait été propre à faire immédiatement découvrir des inégalités analogues, qui auraient été beaucoup moindres, et je m'en suis servi avec succès dans beaucoup de cas pareils. Voilà pourquoi je l'ai mentionné ici. Je vais maintenant rapporter les détails des observations, dans cet ordre même où elles ont été effectuées, ce qui aura l'avantage de montrer l'utilité spéciale du procédé dont il s'agit. La température commune où elles ont été faites était de 4 degrés centésimaux.

Désignation des flacons observés.	de déviation.	TEINTE  de l'image ordinaire.  O.	TEINTE de Pimage extraordinaire.	REMARQUES.
	<u>α</u>	<u> </u>	· C	
D	o → 31 #	Jaune. Blanc jaunātre.	Bleu abondant. Blanc sale presque nul.	Passage.
С	28,25	Jaune blanchâtre. Blanc jaunâtre. Jaune.	Orangé rougeatre. Presque nul. Bleu abondant.	Passage. Moins que pour D.
В		Jaune blanchâtre. Blanc jaunâtre. Jaune.	Orangé rougeâtre. Sensiblement nul. Bleu abondant.	Passage. Meins que pour C.
A	•	Blanc pâle. Blanc jaunâtre. Blanc jaunâtre.	Jaune orangé. Sensiblement nul. Bleu peu abondant.	Passage. Moins que pour B.

22. Maintenant, pour conclure de ces déviations les énergies relatives des pouvoirs rotatoires moléculaires qui les produisent, il faut les rapporter aux quantités de matière primitivement active, c'est-à-dire d'acide tartrique, qui sont devenues capables de les exercer dans chaque cas. Ce sera une application de la formule générale

$$\alpha \stackrel{\cdot}{=} l \varepsilon \delta [\alpha],$$

où [α] désignera le pouvoir actuel de cet acide, dans la masse mixte; ε la proportion pour laquelle il y entre dans l'unité de poids; d la densité de cette masse; l l'épaisseur à travers laquelle on l'observe; et α la déviation résultante de ces éléments: Pour la comparaison que nous voulons faire, nous n'avons pas besoin d'introduire la valeur numérique de l, puisqu'elle est la même dans les quatre cas. Les den-

sités d' ne nous sont pas connues positivement par une expérience directe; mais elles doivent se rapprocher beaucoup de celle de l'acide tartrique amorphe, qui domine dans ces masses; et, conséquemment, si elles diffèrent les unes des autres, ce ne pourra être que par de petites fractions de leur. valeur totale. Il n'y aura donc à craindre, tout au plus, qu'une erreur de même ordre, dans les valeurs relatives de [a], que l'on évaluerait, en supposant ces densités égales; et cela aura l'avantage de manifester, sans intermédiaire, les rapports que nous voulons découvrir. Admettant donc cette égalité, comme étant, sinon rigoureuse, du moins suffisamment approximative, je tire, de l'équation précédente,

$$[\alpha] l\delta = \frac{\alpha}{5}. \quad .$$

Le second nombre peut s'évaluer numériquement pour chaque cas, d'après les valeurs observées de a et de e. Le premier devient proportionnel à [a] d'après les conditions d'égalité que nous avons admises. Ainsi, en calculant le rapport - tel que les observations le donnent dans les quatre masses solides ici formées, on aura autant de résultats proportionnels aux pouvoirs rotatoires  $[\alpha]$ , que les molécules d'acide tartrique y ont acquis. Or, soit par le calcul, soit par une simple construction graphique, on trouve que ces pouvoirs s'y montrent croissants, avec une parfaite continuité, proportionnellement à la fraction \beta, qui exprime la proportion pondérale pour laquelle l'acide borique entre dans chaque masse. Car les valeurs obtenues pour [α] ld se trouvent toutes représentées, avec une approximation équivalente aux observations mêmes, par la formule linéaire

$$[\alpha] l \delta = \frac{\alpha}{\epsilon} = A + B \delta;$$

A et B étant deux coefficients constants, qui, à la tempé-

rature de 4 degrés, où les observations ont été faites, avaient les valeurs suivantes :

$$A = -2^{\circ}, 8775$$
  $B = +.185^{\circ}, 330.$ 

En effet, si l'on prend dans les tableaux précédents les valeurs de  $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ;  $\beta$ , relatives aux quatre masses, et qu'on les mette dans la formule linéaire ici présentée, on obtient les concordances remarquables, rassemblées dans le tableau qui suit :

DÉSIGNATION des masses	• VALEURS DE [o	$\alpha$ ou $\frac{\alpha}{\varepsilon}$	EXCÈS DU GALGUL.
considérées.	calculées par la formule.	observ. : déduites de $\frac{a}{\epsilon}$	
D	+ 40,140	+ 40,370	- o,23o
C	36,279	35,818	+ 0,461
В	27,988	27,992	<b>–</b> 0,004
A	14,079	r <b>4,3</b> 09	<b>-</b> 0,230

Les écarts signalés dans la dernière colonne sont d'un ordre de petitesse tels qu'on n'en saurait répondre. Un accord si soutenu, et si intime, prouve indubitablement, que la même loi de continuité progressive des pouvoirs rotatoires, s'appliquerait à toutes les masses que l'on pourrait former, avec des valeurs quelconques de  $\beta$ , qui seraient intermédiaires entre celles que ces quatre expériences embrassent.

23. On peut même présumer avec une grande vraisemblance qu'elle s'étendrait à toutes les valeurs de  $\beta$  inférieures. En effet, pour le cas de  $\beta$  nul, la formule se réduit à la constante A. Elle assignerait donc alors à l'acide tartrique isolé un pouvoir rotatoire très-faible et négatif, c'est-à-dire s'exerçant vers la gauche, ce qui est effectivement le caractère qu'on lui trouve à la température de 4 degrés où les observations sont faites. La valeur absolue de  $[\alpha]$ , ainsi déduite, ne s'éloignerait même que fort peu de celle qui lui

est propre dans ces circonstances; comme on peut le voir en la dégageant, au moyen des évaluations approximatives de d et de l, puis la ramenant à s'appliquer au rayon rouge. Mais je ne veux pas pousser l'identification jusque-là, les expériences ayant été disposées pour mettre seulement en évidence la continuité du phénomène, et non pas dans la pensée qu'elles pussent conduire à des déterminations si délicates, comme leur réalisation nous le montre, trop tard pour en profiter.

24. En résumé, nous voyons que le pouvoir rotatoire qui est individuellement propre aux molécules d'acide tartrique, se trouve ici progressivement modifié, et accru, proportionnellement à la masse relative  $\beta$  d'acide borique mise en leur présence; ou, si l'on veut, suivant une fonction de cette masse, dont le terme le plus sensible lui est proportionnel. Un effet tout pareil, et distinct seulement par la grandeur des nombres, se produit dans les solutions aqueuses, ou alcooliques, d'acide tartrique, sous l'influence de la masse relative e du dissolvant qui lui est alors associé. On l'observe encore généralement, à des degrés divers, dans tous les autres cas, jusqu'à présent étudiés, où une substance active est dissoute dans un milieu inactif, qui ne la décompose pas chimiquement; sauf que la modification opérée n'est pas toujours de même signe, c'est-à-dire que le pouvoir rotatoire primitif de la substance active peut, en certains cas, se trouver progressivement affaibli jusqu'à s'intervertir, au lieu d'être progressivement accru. Mais, toutes les fois que le contact des deux corps ne donne pas lieu à une décomposition chimique de la substance active, ces modifications de son pouvoir rotatoire ne sont que passagères. Elles décroissent, par une progression inverse, quand on diminue la masse relative du dissolvant; et, lorsqu'on soustrait complétement la substance active à sa présence, par la cristallisation, ou par tout autre procédé qui l'en sépare sans la détruire, on la trouve revenue à son pouvoir

rotatoire primordial, comme à toutes ses autres propriétés spécifiques. L'énoncé commun et rigoureux de ces phénomènes est donc, qu'il se maniseste alors, entre le corps actif et le corps inactif, une action moléculaire, s'exerçant à petite distance, cu. vertu de laquelle le pouvoir rotatoire du premier se trouve modifié dans son intensité, proportionnellement à une fonction de la masse relative du second. A quoi l'on peut ajouter, que le caractère de cette fonction étant d'être presque proportionnelle à la masse relative même, entre les limites où nous pouvons la mesurer, l'action réciproque exercée ainsi entre les deux corps s'annonce comme devant être décroissante avec la distance des particules actives, aux inactives qui les environnent. Car la plus grande valeur possible de la masse relative e ou \beta étant 1, ce qui répond au cas où la quantité absolue de la substance active serait infiniment petite; et le terme de la fonction qui est proportionnel à cette masse y étant toujours dominant, la fonction elle-même doit tendre vers un maximum répondant à cette limite de e ou de  $\beta$ ; et ayant, dans ce cas même, une valeur finie, dont le terme proportionnel à ces quantités composera la partie principale. La limitation du pouvoir rotatoire, dans cette eirconstance extrême, montre donc que l'action modifiante des particules inactives cesse de s'accroître, quand leur distance aux particules actives devient infinie; ce qui est le caractère spécial de toute action physique, dont l'énergie décroît quand la distance augmente. Tous les cas jusqu'ici étudiés se montrent conformes à cette conclusion.

25. Les caractères que je viens d'énumérer concordent, en tous points, avec ceux par lesquels on définit l'affinité chimique (1). On y voit de même une action réciproque

<sup>(1)</sup> Voyez, dans le Supplément au Dictionnaire des Sciences naturelles, l'article intitulé Attraction moléculaire, qui a été rédigé par M. Chevreul. Les caractères spéciaux, tirés de l'expérience, par lesquels il définit l'assi-

qui s'exerce entre des particules matérielles, non pas de toutes sortes, mais de certaine nature, quand elles sont mises à proximité les unes des autres, et libres de se mouvoir. L'effet ainsi produit, par chaque système de deux corps, ou de plusieurs, varie progressivement avec leurs masses relatives, jusqu'à un maximum sixé par l'étendue de leur sphère d'activité sensible. Par une dernière similitude, les réactions mutuelles, ainsi manifestées par le changement du pouvoir rotatoire, peuvent être, ou n'être pas ultérieurement suivies de son altération définitive; de même que le produit, formé par l'union chimique de deux corps, peut avoir pour condition de son existence qu'ils se trouvent, ou ne se trouvent pas définitivement décomposés dans leur association. D'après cela, quelle différence pourrait-on établir, entre ce qu'on appelle la réaction chimique de deux corps, qui en constitue un système nouveau, distinct de chacun par ses propriétés spécifiques, et cette réaction qui en forme ici un sytème nouveau, possédant des pouvoirs rotatoires moléculaires, autres qu'auparavant? Je n'en vois qu'une seule, non pas mécanique, mais purement de mots. C'est que, jusqu'à présent, les chimistes n'avaient pu constater l'état de combinaison, que par des épreuves expérimentales, fondées sur les propriétés chimiques résultantes; au lieu que le même état se manifeste ici par des propriétés d'un autre ordre, quoique également intimes et moléculaires; qui ne leur étaient pas connues auparavant. Toute la question est donc de savoir si elles sont réellement telles. Car, si on l'admet, et je pense avoir apporté assez de preuves de ce fait pour qu'on l'admette, il faudra seulement y voir un moyen de plus pour apercevoir qu'il s'est opéré entre les corps une réaction mutuelle, ayant donné naissance à un

nité chimique, et qu'il présente comme types pour reconnaître l'état de combinaison, sont précisément ceux dont je me suis attaché ici à montrer la réalisation complète dans les résultats manifestés par les propriétés rotatoires.

système matériel nouveau, doué de propriétés moléculaires spéciales, par conséquent une véritable combinaison, qui pourra être déjà signalée par ces caractères seuls, jusqu'à ce que l'on en trouve d'autres qui les étendent et les complètent. Voilà, jè crois, la juste portée de ces phénomènes. Mais, dans leur limite d'application, ils peuvent fournir beaucoup d'indications de mécanique chimique qu'aucune autre voie, jusqu'à présent ouverte, n'aurait fait découvrir.

26. Toutefois, la sûreté, je dirai même la légitimité de ces indications, ne peuvent être appréciées et comprises, qu'autant qu'on se rend un compte exact des preuves expérimentales qui en justifient l'application physique, sans exiger qu'elles satisfassent à d'autres conditions qu'elles ne comportent pas, ou qui seraient même contradictoires à leur essence. Dans les cas de combinaison que les chimistes ont le plus habituellement l'occasion de considérer, le nouveau produit qui s'est formé, peut, d'ordinaire, être séparé du milieu où il a pris naissance; ou, sans qu'on ait besoin de l'en extraire, son existence peut y être reconnue par la constance des propriétés qu'il y présente, quand ses particules propres sont rendues plus distantes entre elles, jusqu'à certaines limites, par l'extension du milieu ambiant. De là il est naturellement arrivé que beaucoup dechimistes se sont accoutumés à considérer cette possibilité d'isolement, ou tout au moins cette persistance dans la dilution, comme des caractères essentiels à l'état de combinaison chimique; tandis qu'ils n'en sont réellement que des accessoires occasionnels. Car ils ne sauraient exister, par exemple, lorsque la combinaison a lieu en proportions indéfinies, entre une ou plusieurs substances et le milieu lui-même qui les tient en solution; puisqu'alors il faut nécessairement qu'elle varie avec la masse relative de ce milieu. C'est là précisément ce qui arrive quand l'acide tartrique est dissous dans l'eau ou l'alcool. Les propriétés moléculaires, que la polarisation rotatoire assigne alors au système mixte des deux

corps, changent régulièrement et continûment avec leurs masses relatives. Elles doivent donc disparaître quand on sépare l'une des deux de l'autre par l'évaporation, ce qui les restitue à l'individualité. Heureusement, dans ce cas particulier, l'expérience fournit un caractère physique qui atteste indubitablement l'état actuel de combinaison indéfinie de l'acide avec l'eau, indépendamment des propriétés rotatoires. C'est la relation intime de variabilité qui s'observe entre la densité du système mixte et les proportions de ses éléments constitutifs; relation si exacte, qu'elle fait connaître le dosage aussi précisément que la balance, comme je l'ai prouvé par une multitude d'expériences, auxquelles M. Pasteur en a encore ajouté qui donnent le même résultat. Or, en discutant la loi physique ainsi établie, on trouve qu'à tous les degrés de dosage où le système mixte peut se maintenir liquide, aux températures considérées, les densités ne varient pas à beaucoup près comme le supposerait un simple mélange. Mais l'acide contracte toujours l'eau mise en sa présence, par une action continue, dont l'énergie va en décroissant, à mesure que la proportion de celle-ci augmente (1). Il faut bien reconnaître là un état de combinaison, confirmatif des caractères optiques. Des réactions analogues, seulement plus complexes, s'opèrent encore quand l'acide tartrique et l'acide borique sont dissous simultanément dans l'eau. Les propriétés moléculaires d'un pareil système, telles que la polarisation les décèle, varient aussi continûment avec les masses relatives des trois corps; et 'elles disparaissent aussi quand on les isole. Mais ce n'est nullement une raison suffisante pour méconnaître l'action mutuelle qui s'exerce entre leurs particules, quand elles sont en présence à l'état de liberté. Car il y aurait une

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 3° série, tome X. Mémoire sur l'emploi de la lumière polarisée, pour étudier diverses questions de mécanique chimique; deuxième section, pages 322-327.

contradiction logique à vouloir que les effets persistent, quand la cause qui les produisait n'existe plus. Au reste, si, dans ce dernier cas, la complication de la question ne permet pas d'obtenir une règle de variation des densités assez simple et assez évidente pour servir de vérification confirmative; comme l'offrent les solutions aqueuses purement tartriques, je rapporterai, dans le Mémoire qui suivra celuici, d'autres épreuves physiques non moins concluantes, pour y attester aussi l'état de combinaison ternaire, indépendamment des caractères optiques; ce qui suffira, j'espère, pour achever d'établir leur connexion intime avec un tel état. Je me bornerai en ce moment à faire remarquer que les modifications moléculaires décelées par la polarisation rotatoire dans ces circonstances, ne peuvent aucunement être assimilées à celles que la seule présence de certains corps, généralement solides, imprime par leur contact à des milieux mixtes, dont elle détermine les éléments à se séparer les uns des autres, ou à se combiner entre eux. Car, alors, le corps qui détermine la réaction ne prend matériellement aucune part sensible au produit qui se forme, ou à ceux qui se séparent. Au lieu que, dans les phénomènes que nous venons de considérer, la masse relative du dissolvant, ct-celles des corps qu'il contient, deviennent des ingrédients simultanés du produit mixte qui en résulte; ce qui constitue le caractère le plus essentiellement spécifique d'une combinaison. Ainsi, par cette exclusion, comme par toutes les autres considérations mécaniques que l'on peut attacher aux phénomènes rotatoires, on doit, ce me semble, y reconnaître un caractère tout aussi assuré que les épreuves chimiques, dans les indications qu'il donne, tant sur les qualités moléculaires propres aux substances qui sont aptes à les produire, que sur les actions que ces substances éprouvent, ou qu'elles exercent, quand elles sont mises en présence d'autres corps.

27. Revenant au fait spécial que j'ai eu surtout en

vue d'établir dans ce Mémoire, j'ajouterai que la persistance du pouvoir rotatoire, à l'état solide, se maniseste généralement dans tous les tartrates qui peuvent être fondus au feu dans leur eau de cristallisation, puis obtenus ensuite solides, amorphes et transparents. Alors ils exercent tous un pouvoir rotatoire énergique vers la droite, comme lorsqu'ils sont dissous dans l'eau. Mais il faut se hâter d'y observer ce phénomène. Car, d'ordinaire, il ne tarde pas à s'y opérer un mouvement de cristallisation intérieur qui les rend opaques. Ce mouvement paraît. être plus ou moius rapide, selon les circonstances et la durée de la fusion qu'ils ont subie. Un seul échantillon de tartrate de potasse et de soude, parmi plusieurs, s'est pris ainsi en une masse vitreuse, parfaitement diaphane, et tellement solide, qu'elle a persisté depuis dans cet état, invariablement. Un autre échantillon du même sel, que l'on avait fondu avec une petite quantité d'acide borique, espérant prévenir ainsi ses mouvements intestins de cristallisation, n'a donné ainsi qu'une masse gommeuse, qu'il a été impossible de rendre solide, même par une fusion longtemps maintenue; et l'on voit déjà des houppes de petits cristaux opaques qui commencent à se développer à l'une de ses extrémités. Toutes ces particularités dépendent de circonstances trop cachées et trop complexes pour que je puisse même tenter de les définir.

28. Pour compléter cette étude de l'acide tartrique rendu amorphe par la fusion ignée, il faut le remettre en solution dans l'eau, soit pure, soit en présence d'autres corps, et y suivre ses propriétés optiques, comparativement à celles qu'il possède quand on le place dans les mêmes conditions à l'état de cristal. J'ai effectué ce complément du travail qui précède, et on le trouvera dans un cahier prochaîn.

### NOTE SUR LE TITANE.

(Extrait d'une Lettre de M. Woehler à M. Pelouze.)

On avait cru jusqu'à présent que les cristaux cubiques de titane, qu'on rencontre assez souvent dans les scories des hauts fourneaux, étaient du titane métallique: je viens de reconnaître que ces cubes sont formés de cyanure et d'azoture de titane; ils contiennent 18 pour 100 d'azote et 4 pour 100 de carbone, et ont pour formule

 $Ti C^2 Az + 3 Ti^3 Az$ , ou  $(Ti Cy + 3 Ti^3 Az)$ .

J'ai aussi constaté que le titane obtenu par la méthode de M. H. Rose est un azoture de titane contenant 28 pour 100 d'azote; sa formule est

#### Ti<sup>3</sup> Az<sup>2</sup>.

Les cristaux cubiques fondus avec de l'hydrate de potasse donnent naissance à du gaz ammoniac.

Ces mêmes cristaux, chauffés dans un courant de chlore, produisent un chloride titanique liquide et un corps cristallisé, très-volatil, qui est une combinaison de cyanide et de chloride de titane; ce dernier corps peut être obtenu directement en mettant en contact le chloride de titane avec du chlorure de cyanogène gazeux : le gaz est absorbé sans dégagement de chaleur.

En chauffant les cubes jusqu'au rouge dans un courant de vapeur d'eau, celle-ci est décomposée, on obtient du gaz hydrogène, comme l'avait déjà annoncé M. Regnault; mais il se produit, en outre, de l'ammoniaque et de l'acide hydrocyanique. L'acide titanique qui reste présente la même forme octaédrique que l'anatase; c'est de l'anatase artificiel.

J'ai réussi à former les cristaux cubiques en chautlant au feu de forge un mélange d'acide titanique et de cyanoferrure de potassium.

Quant à l'azoture simple, on l'obtient très-facilement en chaussant jusqu'au rouge l'acide titanique dans un courant de gaz ammoniac, de cyanogène ou d'acide cyanhydrique. Ce corps se présente toujours avec un éclat métallique remarquable.

Par ce même procédé, j'ai pu obtenir les azotures de plusieurs autres métaux dont je m'occupe en ce moment.

VENTS	Manage.	٥	0 % 0	60	5.0		2	Z Z Z	×	E X	E. N. E.	ağ i		: E		0 N	00		00	602	wi		20 C		ue co	0	×	tió	Dalam hand		Terr.	
Tally did a resp	A STRE.	Coarer	Convert, broudland	Numbes	Courert,	;	:	Makeux			Convert	Confreri,		Content	Convert	Coarers	Coareri	Courses			Très-raporeux		at the second	Read Property			Oneiques éclaireles.	Courert	Nov. dn 40 an to	Mov. dutt no 20	Moy. da 11	
OMÉTR.	Minim	#.0 +		121	4'T -	₽'a +		en a 0 e + i	D 100	1 20	1,0	1.2.6	F. 6	1	1	1			1	0,0	9,0	111	n -	- I	800	+	+ 1,1	# 	- 0.0	1	1,7	
THERMOMÉTR,	Muxim.	+ 3.1	+ 3,1	0.3	4	eq	+ +	100		0′€	2	F. F.	- 80 Pi mi	+ 1,0	+ 1,1	9: 1	+ +	+ 11	1.0	票 1	69 : 	+ -	100	9.0 +	+ 2,5	+ 8.7	+ +7	+	4 6.5	+ 0,3	+ 11,8	
E E	.191E																								•					П		Ī
HEURES DU SOIR,	Therm.	+ 2.9	_	1.3	# E'B	B'1 +	+		9,1	8,2	7.2	e :	0 4	0.5	4.0 +	1,7	+ +	1	1.4	- E.S	변 ( 	2 ×		18 (3)	+	+	# O +	+ eq.	- 0.1	11	e'o +	ĺ
W HEUR	Barom.	742,35	763,07	76:1,04	747,98	765,83	748,63	756.45	750.39	759,42	751,19	754,80	707,40	739.68	744,48	756.73	786,44	752.46	768,33	171,09	170 64	765.89	744 85	179,81	760 58	757,10	788,43	763,00	733,89	780,00	763,68	1
=	ISEH		Г	Π						_				Ī		Π			Ī											7	:	Ì
HEURESDU SOIR	Therm.	4 19	414 +	0,0	± 6.5		r y	- 4 - 4		1,5	0.f		i	9,0	0,1+		 		1,1	100	_		, c	9,0 +	+ 2,0	+ 8,7	+	+ 1.8	41.4	10 -	4.9.+	j
3 HKUR	Barom.	783.87	782,63	764.84	750,90	745,0B	740,31	789.98	780,68	TE SEL	733 01	105.48	765,7	137.83	113.33	759,83	757 78	789.00	786,39	771,83	27 O.T.	46 191	7.5 KH	472.96	T63,38	158.45	769,63	786,09	786.89	750,38	764,09	Į
	-TäyR			•							_																			_	Т	Ī
MIDI	Therm extér	4 3,0	+ 8.1	9°0 +	40°		- + H +	- +	1 24	9'6 -	1,3,1		ਸ਼ ਦ ਜੋ ਜੀ 	+ 0 5	+ 0.8	14 17	æ eq 		F-1	1		* 4 * 4		F.0.+	+ 0,3	+ 44 +		4 1,9	7	B,0	+ 1.0	Ī
	Barom A 0*	763 14	769,42	765 13	783.26	756,550	741,93	162,63	761.68	756,B1	781,69	783,84	714 98	137 25	745,69	741,04	738,66	M4 14	746,38	771,48	771,33	763,32	768.78	771,28	765,70	758,83	762 85	765,28	780,22	780,85	784,56	Ī
L	-anth																											$\neg$		_	Ţ	Ī
S KEURES DU MATIN	Therm	+ 4,4	40 47 ±	1 10 E			+ 1		122	0,6 -	HC]	1	o le ri en		+'0	7-	4 + 0 K			000 1000 1	10,0	0,0	- 50		150	*; #	45 t	8 °	+ 0,1	1	0,1	Ī
9 KEUR	Barom. e o	T68,77	761,09	168,80	758,27	748,04	752,37	742,57	765,43	755,83	188,48	155,44	749.30	736,65	761,67	130 33	758,70	785,33	768,95	#(E)	11,11	158,144 789,14	168,93	769,29	767,94	758,34	761,03	768,14	786.65	750,23	164,78	
	I		Q1 I	-0	4 :	0 0	0 P-	=0	B	2		= :	2 -0	29	Ξ	5		읅	Ħ		77 -0	e 40	E E	P-	800 01	68	8	=		én i	- 1	ī

# MÉMOIRE SUR LA PROPAGATION DE L'ÉLECTRICITÉ DANS LES CORPS ISOLANTS, SOLIDES ET GAZEUX;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

(Voyes la Deuxième partie de ce Mémoire, tome XXVII, page 133.)

### INTRODUCTION.

Ce Mémoire contient la description et les résultats d'une longue série d'expériences commencées depuis trois ans, et malheureusement interrompues, à différentes époques, par des circonstances extraordinaires et indépendantes de ma volonté.

La première série de mes propositions est relative au passage de l'électricité dans les corps gazeux isolants, et la seconde regarde ce même sujet dans les corps solides. La balance de Coulomb est l'appareil que j'ai employé pour la mesure des forces électriques, et j'ai dû faire construire plusieurs de ces balances avec des fils de torsion d'une longueur et d'un diamètre différents, suivant les forces électriques avec lesquelles j'opérais. J'ai suivi en tout les précautions décrites par Coulomb pour la construction et l'usage de la balance. Je me borne ici à décrire les seules différences que j'ai cru devoir introduire dans la construction et dans l'usage de cet appareil. Au lieu des boules de moelle de sureau, j'ai employé des boules de même dimension que celles de Coulomb, mais faites avec une lame, trèsmince, d'argent et dorées. Dans l'air très-sec, dans lequel j'ai presque toujours opéré, la moelle de sureau devient isolante, ce qui empêche la distribution uniforme de l'électricité sur les boules, ou leur décharge par le contact d'un corps conducteur. Le fil de torsion que j'ai employé a été, Ann. de Chim. et de Phys., 3e série, T. XXVIII. (Avril 1850.)

dans tous les cas, d'argent; le fil le plus fin de mes balances avait un diamètre à peu près double du fil le plus fin employé par Coulomb, dont un pied de longueur ne pesait que \( \frac{1}{16} \) d'un grain: la même longueur du fil fin que j'ai employé pesait 9 milligrammes. Dans chaque balance le fil était toujours tendu par les deux tiers du poids nécessaire pour le rompre. Je n'ai jamais commencé les expériences qu'après avoir laissé le fil ainsi tendu pendant plusieurs jours; la balance avec laquelle j'ai fait les expériences les plus délicates avait 33 centimètres de diamètre.

Pour lire le plus exactement possible les degrés de la division, j'avais suspendu à côté de la balance un fil de soie noire avec une boule de plomb à l'extrémité; afin d'en arrêter promptement les oscillations, cette boule plongeait dans l'eau. Pour la lecture du degré, je regardais par le fil noir en faisant coïncider dans le même plan le centre de la boule électrisée, sa tige et le fil de torsion.

## PREMIÈRE PARTIE.

Première proposition. — La perte de l'électricité par le contact de l'air n'est pas augmentée par l'agitation de l'air même; au contraire, la perte trouvée dans l'air agité est moindre que celle dans l'air en repos, et cela proportionnellement à la vitesse du mouvement de l'air autour du corps électrisé et à la grandeur de cette perte dans l'unité de temps.

Voici comment ont été faites les expériences qui démontrent cette proposition.

La boule de la balance étant chargée de la manière ordinaire, on mesure la force de répulsion en tordant le fil d'une certaine quantité et en ramenant la boule mobile à une distance constante, par exemple à 20 degrés. Alors je retire de la balance la boule qui est fixée à la tige isolante verticale, et je la laisse exposée à l'air pour un temps donné, dix minutes. L'air de la balance est aussi sec que possible, de sorte qu'on peut admettre que la perte éprouvée par la boule de la balance, dans dix minutes, est très-petite et toujours la même pour toutes les expériences.

L'autre boule, qui a été retirée de la balance, ayant la même quantité d'électricité de l'autre boule, est laissée à l'air, qui est en repos ou en mouvement. Pour obtenir ce mouvement, j'opère de deux manières différentes, ou je lance un courant d'air avec un soufflet ordinaire à la distance d'environ 1 mètre de la boule, ou je suspends la tige qui porte la boule à un fil de soie, et je fais ainsi osciller cette tige.

Je ne rapporterai ici que quelques-unes des expériences qu'il sera facile de comparer entre elles, et avec les conditions que nous avons dit avoir influence sur la perte de l'électricité dans l'air.

Dans les expériences 1, 3, 5, 7, l'air était en repos autour de la boule; dans les autres, ou la boule était en mouvement dans l'air, ou un courant d'air était lancé contre la boule.

nomenn des expériences	PSYGHRO		des boules.	torsion du micro- mètre.	APRÈS dix minutes.	DISTANCE des boules.	torsion du micro- mètre.	RAPPORT de la force électrique perdue dans une minute à la force moyenne.
Air en repos.	Therm. sec.	Id. Id.	20 Id. Id.	205 102 . 48	m 10 Id. Id.	o 20 Id. Id.	52,00 25,00 2,45	1 1 10.7 1 10
Air en mouve- ment.  3	Id. Id. Id. +12,22 C.	Id. Id. Id.	Id. Id. Id. Id.	205 102 48 295	Id. Id. , Id. Id.	Id. Id. Id.	62,00 25,00 2,45 105,00	1 0.6 1 0.7 1 0 0.7
en repos.	D =	2,22						
Air en mouve- ment.	Id.	Id.	Id.	295	Id.	Id.	t45,00	÷
B Air	12,22	10	Id.	171	Id.	Id.	60,00	1 9
Air en repos.	D=2	2,22						
Air en mouve- ment.	Id.	Id.	Id.	171	Id.	Id.	90,00	1 1 2 2
7 Air en repos.	+12,78 C.	8,33	Id.	220	Id.	ld.	82,00	111
8 Air en mouve-( ment.	Id.	Id.	Id.	220	Id.	ld.	90,00	- 1

Deuxième proposition. — La perte de l'électricité par le contact de l'air varie suivant la nature de l'électricité possédée par les corps en présence; ainsi, en mettant successivement le même corps également électrisé, ou en présence d'un corps chargé d'électricité contraire, ou en présence d'un corps chargé de la même électricité, ou en le laissant seul, on trouve que la perte la plus petite, dans un temps donné, est celle qui a lieu dans le premier cas.

La manière d'opérer pour démontrer cette proposition est la même que celle que nous avons déjà décrite. Lorsque les boules de la balance ont été électrisées, et qu'on a mesuré leur force de répulsion, la boule fixée à la tige isolante verticale est retirée de la balance, et mise pendant dix minutes dans l'air, ou en présence d'une sphère métallique isolée et chargée tantôt de la même électricité, tantôt de l'électricité contraire, ou laissée dans le centre d'une sphère métallique en communication avec le sol.

Voici quelques-unes des expériences qui prouvent cette proposition. Chaque expérience a duré dix minutes, et a été faite dans l'air ayant la même température et le même degré d'humidité:

NOMBRE des expériences.	DISTANCE des boules.	TORSION du micromètre.	APRĖS dix minutes.	DISTANCE des boules.	TORSION du micromètre
	o 20	188	m 10`	o 20	105
2	20	188	10	20	136
3	20	188	10	20	
4	20	188	10	20	96 164
5	20	188	10	20	85
6	20	188	10	20	162
7	20 ,	198	10	20	13 t
8	20	198 198	10	20	169
9	20	102	10	20	25
10	20	102	10	20	67

Il suffit de comparer entre eux les résultats décrits dans le tableau précédent pour avoir la démonstration de cette proposition. Dans la première expérience, la boule a été laissée dans l'air pendant dix minutes, et, dans la seconde, elle a été, pour le même temps, au centre d'une sphère creuse de métal, qui était en communication avec le sol. Cette sphère avait 1 décimètre de diamètre, et la boule y était introduite par une ouverture de 3 centimètres. Dans la troisième expérience, la boule est restée pendant dix minutes en présence d'une boule de métal de 2 centimètres de diamètre et isolée. Les centres des deux boules étaient à la distance de 12 centimètres. Dans cette expérience, les deux boules avaient la même électricité, tandis que, dans la quatrième, la grande boule était chargée d'électricité contraire à celle de la boule de la balance. Dans la cinquième et dans la sixième expérience, on a opéré comme dans la troisième et la quatrième. Dans la septième expérience, la boule de la balance a été dans l'air, tandis que, dans la huitième, la boule était au centre de la sphère métallique. On a opéré de la même manière dans les neuvième et dixième expériences.

Troisieme proposition.—Dans l'air et dans les gaz, autant que possible purs et privés de vapeurs aqueuses, la perte de l'électricité ne suit pas la loi trouvée par Coulomb, en opérant dans l'air plus ou moins humide. Pour des quantités d'électricité comprises dans certaines limites, la perte de l'électricité est indépendante de son intensité; cette perte est constante, de sorte que le rapport de la force électrique perdue à la force totale n'est pas une quantité constante, comme l'avait trouvé Coulomb.

Avant d'exposer toutes les expériences, très-longues et très-nombreuses, que j'ai faites pour établir cette proposition, je dois décrire avec détail l'appareil que j'ai em-

ployé et la méthode que j'ai suivie pour priver d'humidité l'air et les gaz sur lesquels j'ai opéré. La balance avec laquelle j'ai fait ces expériences se composait d'une cloche de 34 centimètres de diamètre, ayant trois tubulures sur la voûte. (Voyez Annales de Chimie et de Physique, tome XXVII, octobre 1849, Pl. I, fig. 1.) Dans la tubulure du centre se trouve fixé le tube portant le micromètre, auquel est suspendu le fil de torsion, long de 74 centimètres. La tubulure F est celle qui porte la tige de gomme laque. longue de 25 centimètres, et à laquelle est fixée la boule G. La pièce F est travaillée de manière à tenir le vide. L'autre tubulure N est munie d'un robinct auquel sont réunis, avcc des tubes de caoutchouc, deux tubes de Liebig O et P, et, à la fin, la vessic Q, qui sert lorsqu'on veut introduire dans la cloche un gaz dissérent de l'air atmosphérique. La tige horizontale HI de gomme laque se termine d'un côté par une boule d'argent H, semblable à la boule G, et de l'autre par une lame carrée I de mica, qui sert à ralentir les oscillations de l'aiguille. La cloche est posée sur un plan de verre CD, travaillé comme celui de la machine pneumatique, et ayant au centre un trou auquel est fixé un tube de'plomb B, qui communique avec la machine pneumatique A. Au fond de la cloche il y a une assiette en porcelaine K, dans laquelle on met de l'acide phosphorique récemment préparé. Enfin, dans le couvercle métallique de la tubulure F, est fixé un tube de verre très-mince, dans lequel entre un sil de cuivre muni d'un manche isolant qui sort de la balance, et à l'aide duquel on peut électriser la boule sans la retirer de la balance même. Je ne décrirai pas ici toutes les précautions qu'il faut employer avant de commencer les expériences, parce qu'elles sont communes à la manière ordinaire d'opérer avec cet appareil.

La table CD est mise bien de niveau à l'aide des vis qui en terminent les pieds. On laisse le fil de torsion s'allouger pendant trois ou quatre jours, et on s'assure, par des expériences préliminaires, que le fil, quoique tordu jusqu'à 250 ou 300 degrés, revient exactement à sa position après l'avoir détordu. Tout l'appareil doit être placé dans une chambre exposée au nord, et ayant le moins de fenêtres et de portes possible, et au rez-de-chaussée.

Comme il est impossible, dans des expériences qui peuvent durer quelquesois jusqu'à vingt heures, de ne pas avoir de lumière dans la chambre, il faut avoir soin de ne jamais changer de place la lampe qu'on y emploie, et qu'on tient aussi éloignée que possible de la balance. L'appareil étant ainsi préparé, on choisit un jour dont l'air soit le plus sec possible pour soulever la cloche et remplir l'assiette d'acide phosphorique. Il est inutile de dire que cette opération doit être faite le plus rapidement possible, en ayant soin de répandre l'acide également sur l'assiette. Il faut remettre la cloche exactement dans sa première position, ce qui n'est pas difficile, ayant fait d'avance des marques correspondantes sur la cloche et sur le plan. Un thermomètre est couché horizontalement dans la cloche. Voici maintenant comment j'électrise les boules : le fil métallique T, qui glisse dans le tube S sans permettre la communication avec l'extérieur à l'aide d'un lut gras, est introduit presque à toucher la balle G. Je touche ce sil métallique avec une très-petite bouteille de Leyde convenablement chargée. Immédiatement la boule métallique est repoussée, et dans ce même moment je mets le fil métallique en communication avec le sol, et puis je la retire à la plus grande distance possible de la boule, ou même je l'ôte tout à fait de la balance. De cette manière, la boule G reste à l'état naturel; il arrive alors naturellement que la boule mobile H vient de nouveau à toucher la boule G, et que les deux boules se trouvent ainsi chargées également d'électricité.

Ces différentes opérations, qui sont d'abord un peu difficiles, cessent de l'être lorsqu'on y prend un peu d'habitude. Il faut éviter principalement de donner des grandes charges

électriques, et quand cela arrive, on peut les diminuer assez facilement avec le fil métallique.

Quand les expériences sont bien conduites, on voit l'acide phosphorique se conserver pendant plusieurs jours aussi blanc qu'au premier moment, et sans avoir aucune apparence sensible d'avoir absorbé de l'eau. Il me serait impossible d'exposer dans ce Mémoire toutes les expériences que j'ai faites pour étudier la loi de la perte de l'électricité dans l'air et dans les gaz purs. Je trouve dans mes cahiers plus de six à huit cents expériences sur ce sujet. Il s'agissait d'abord d'avoir un procédé pour dessécher l'air et les gaz aussi complétement que possible, et toujours au même degré. J'ai donc déterminé la perte de l'électricité dans l'air qui avait été desséché par différents procédés : pour cela j'électrise les deux boules de la balance de la manière décrite, et je mesure le temps qui s'écoule pour que la boule mobile descende d'un certain nombre de degrés. Il faut avoir soin que la température reste sensiblement la même pour toutes les expériences.

J'ai employé successivement, pour dessécher l'air, la potasse caustique, l'acide sulfurique concentré, et enfin l'acide phosphorique; et c'est avec ce dernier corps que la perte de l'électricité a été, comme on devait s'y attendre, la plus lente. Lorsque l'acide phosphorique a été bien préparé et conservé, et qu'on choisit un jour sec pour l'introduire sous la cloche de la balance, on peut continuer les expériences pendant plusieurs jours avec le même acide, en obtenant toujours des résultats sensiblement les mêmes. Je regarde comme conformes entre elles des expériences qui se prolongent de plusieurs heures, et qui ne dissèrent que de quelques minutes.

Les chimistes ont trouvé qu'il n'y a pas de trace sensible d'eau dans l'air ou dans les gaz convenablement desséchés par l'acide phosphorique. Je n'ai pu rien ajouter à ce que les chimistes ont fait sur ce sujet, si ce n'est que d'opérer

sur de l'air desséché avec l'acide phosphorique sous la cloche, mais avant été d'avance privé d'humidité. J'ai fait un grand nombre d'expériences, afin d'introduire dans la cloche de la balance, où était l'acide phosphorique, de l'air déjà sec. Pour cela, je faisais le vide dans la cloche, et j'y faisais entrer l'air très-lentement en l'obligeant de traverser, soit un long tube rempli de pierre ponce mouillée d'acide sulfurique, soit deux tubes de Liebig remplis d'acide sulfurique, soit un tube plongé dans un mélange frigorifique à 18 degrés centigrades. Avec ces différents moyens, employés pour introduire dans la cloche de l'air déjà sec, on n'a pas rendu plus lente la perte de l'électricité en comparaison de celle qu'on obtient lorsqu'on se borne à laisser sous la cloche une bonne quantité d'acide phosphorique pur.

J'avais toujours remarqué dans mes expériences que, quoique toute communication de l'air de la cloche avec l'air extérieur fût, autant que possible, détruite à l'aide d'un lut gras qui couvrait toutes les tubulures; toutesois, la perte de l'électricité souffrait des variations sensibles avec les grandes variations de l'état hygrométrique de l'atmosphère. Il arrive aussi que, sans faire communiquer l'air de la cloche avec l'air extérieur, l'acide phosphorique commence, après quelques jours, à être altéré à la surface. Pour ne pas avoir ces variations dues à l'humidité de l'atmosphère, j'ai renfermé la cloche de la balance sous une grande cage, ou espèce de petite chambre, dans laquelle j'avais de la chaux caustique et deux grandes assiettes remplies d'acide sulfurique. Avec toutes ces précautions, si la température ne varie pas, on est sûr d'obtenir des nombres exprimant le temps dans lequel une certaine quantité d'électricité est perdue, qui ne dissèrent pas sensiblement entre eux. Ainsi, dans des expériences qui ont duré de trois cents jusqu'à six cents minutes, les dissérences les plus grandes entre une expérience à l'autre ne sont pas au delà de dix à vingt minutes. Si l'on réfléchit que le moindre courant d'air qui vient à se former dans la cloche, ou la vibration de la table ou du pavé de la chambre, ou enfin une erreur dans la lecture du degré qui peut arriver à cause du temps très-long que la boule emploie à parcourir le degré, peuvent produire ces différences, on reconnaîtra que j'ai raison de regarder comme constants les résultats auxquels je suis parvenu.

Pour m'assurer de l'isolement des tiges de gomme laque qui soutiennent les boules métalliques de la balance, j'ai fait plusieurs expériences dans lesquelles la boule de la balance, soutenue par la tige verticale, était touchée par trois tiges de gomme laque au lieu d'une. J'ai trouvé que, pourvu que la température n'outrepassât pas + 20 degrés centigrades, la perte était la même dans les deux cas, et que, par conséquent, l'isolement de la boule de la balance était parfait.

Je dois donc maintenant exposer les expériences par lesquelles j'ai pu déduire la loi de la perte de l'électricité dans l'air sec, telle que nous l'avons exposée dans la troisième proposition. Depuis mes premiers travaux, j'avais découvert que la loi de Coulomb ne se vérifiait pas dans l'air sec, et j'ai cru alors de mon devoir de varier et multiplier les expériences à ce sujet. Je n'ai pas l'intention de publier, dans ce Mémoire, toutes les expériences que j'ai faites; mais, puisqu'il s'agit d'une loi si importante pour la théorie de l'électricité et pour les recherches de cette branche de la physique, et d'un sujet déjà exploité par un des plus habiles expérimentateurs de ce siècle, je mentionnerai cependant le nombre d'épreuves nécessaires pour établir la vérité de la loi contenue dans cette troisième proposition.

J'ai opéré de deux manières différentes: je décrirai d'abord les résultats obtenus par la méthode semblable à celle employée par M. Biot pour découvrir si la déperdition des deux électricités étair également rapide. Cette méthode est décrite dans le Traité de Physique expérimentale et mathématique de M. Biot, tome II, page 257.

J'électrise les deux boules de la balance, de la manière déjà décrite, et je note au moyen d'un chronomètre les moments où le centre de la boule coïncide avec un degré de la division de la cloche. A mesure que l'électricité diminue, la boule mobile de la balance retourne sur la boule fixe: je note quels sont les degrés de la division successivement occupés par le centre de la boule mobile après des intervalles de temps égaux. Une des principales conditions pour bien réussir dans ces expériences, c'est d'opérer dans une chambre où les vibrations du pavé et les courants d'air n'existent pas. J'ai fait ordinairement toutes mes expériences de nuit dans une chambre fermée, et où il n'y avait qu'une seule lumière fixe pour voir la boule. J'exposerai d'abord les résultats des expériences faites, en employant dans la balance les deux boules métalliques que j'ai décrites; ensuite j'ai employé, au lieu de boules, des disques d'étain du même diamètre que les boules : la température à laquelle les expériences furent faites était à + 10 degrés centigrades. Je notais dans chaque expérience l'intervalle de temps entre deux observations, et le point de repos de la boule mobile avant d'être électrisée.

Première expérience. — L'intervalle de temps entre les deux observations successives était de cent vingt minntes. Le point de repos du centre de la boule était à 4 degrés du zéro de la division.

Nombre des observations.	•	Degrés de l'arc de répulsion.
1	• • • • • • • • • • • • • •	87,00
2		79,00
3		70,00
4		55,30
5		45,00
6		34,30

Deuxième expérience. — L'intervalle de temps entre les deux observations successives était de cent vingt minutes, et le point de repos de la boule mobile à 2 degrés du zéro de la division.

Nombre observations.	Degrés de l'arc de répulsion.
1	89,00
2	$8^{\circ}_{2},00$
4	1 - 1 -
5	~,,,,
6	50,00
7	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •

des

Troisième expérience. — L'intervalle de temps entre les deux observations successives était de cent vingt minutes, et le point de repos du centre de la boule mobile était au zéro de la division.

Nombre des observations.	Degrés de l'arc de répulsion.
	89,00
1	09,00
2	$\dots$ 82,00
3	
4	69,30
5	59,30 50,00
6	50,00

Quatrième expérience. — L'intervalle de temps était de soixante minutes.

Nombre des observations.	Degrés de l'arc de répulsion.
dos otimos radionida	•
I	89,00
2	~~~
3	$\dots$ 82,00
4	
5	76,00
6	$\dots$ 72,30
7	<b>6</b>
8 <b> </b>	65,30
9	$\dots$ 59,30
10	_ ¥ Y '
11	<b>₩</b>

Les expériences suivantes ont été faites en remplaçant les boules par les disques d'étain : l'intervalle de temps entre deux observations successives a toujours été de soixante minutes, et le point de repos du disque mobile était toujours à o degré. La température était de + 10 degrés centigrades.

# Cinquième expérience.

• •	•
Nombre des absorbations	Degrés de l'arc
des observations.	de répulsion.
1	54,00
2	46,30
3	
4	36,30
5	
6	36,20
7••••••	21,18
8	16,18
Sixième expérience (température	+ 12° centig.).
Nombre	Degrés de l'arc
des observations.	de répulsion.
I	42,00
2	35,00
3	27,30
4	15,30
Septième expérience (température	+ 14° centig.)
Nombre	Degrés de l'arc
des observations.	de répulsion.
1	56,00
2	50,20
3	1 - /
4	•
5	27,30
6	16,00

### Huitième expérience (température + 14° centig.).

Nombre des observations.		Degrés de l'arc de répulsion
1	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	. 51,00
2	• • • • • • • • • • • • •	. 44,30
3	• • • • • • • • • • • • • • •	. 37,00
4	• • • • • • • • • • • • • •	. 29,00
5	• • • • • • • • • • • • • •	. 18,00

En appliquant, pour chacune de ces expériences, la sormule

$$F = a \sin \frac{1}{2} a \tan \frac{1}{2} a,$$

et en faisant la réduction de l'angle dans le cas où le point de repos n'est pas au zéro, il est facile d'obtenir les forces électriques correspondantes à chaque observation : il faut alors, pour chaque expérience, trouver les différences entre les nombres qui expriment les forces électriques restées successivement sur les boules, pour déduire les pertes éprouvées, et, par conséquent, découvrir la loi de la déperdition lente de l'électricité. Nous allons donc rapporter les nombres qui expriment les forces électriques pour chacune des expériences déjà décrites, en mettant à côté, les différences entre ces nombres ou les pertes d'électricité faites dans des intervalles de temps égaux.

PREMI	ère expé	RIENGE	DEUX	IÉME EXPÉ	RIENCE.	TROIS	iene expé	BIENCE
des des des	guantité d'élec- tricilé	sırrta ou peries d'électri- cité.	dea dea observa- lions.	QUANTITĂ d'électri- cità	ntreke ou peries d'électri- cité.	des observa- tions	d'électri- cité	Diveta Ou peries d'électri- cité
3 4 5 6 " "	K. 7,35 K. 6,27 K. 5,14 K. 3,55 K. 2,64 K. 1,67			K. 7,51 K. 6,75 K. 5,96 K. 5,16 K. 4,03 K. 3,07 K. 2,52 K. 1,04	0,79 0,80 1,13 0,96 0,55	3 4 5 6 "	K. 7,83 K. 6,83 K. 6,04 K. 5,24 K. 4,10 K. 3,13	0,79 0,80 1,14
QUATI	AIŘME EXPI	ÉRIENCE CINQUIÈME EXPÈR		RIENCE.	SIXIÈME EXPÉRIENC		LENCE.	
3 4 5 6 7 8 9	K. 7,82 K. 6,83 K. 6,53 K. 6,04 K. 5,63 K. 5,26 K. 4,80 K. 4,13 K. 3,63 K. 3,13	0,57 0,42 0,30 0,41 0,41 0,46 0,67	4 5 6 7 8	K. 3,23 K. 2,40 K. 1,95 K. 1,63 K. 1,31 K. 0,87 K. 0,58 K. 0,32	0,45 0,32 0,42	3 4	K. 2,40 K. 1,82 K. 1,26 K. 0,53	0,56
SKPT	iène Expé	RIENCE	нит	ène expé	RIENCE.			
3 4 5 6	K. 3,73 K. 3,16 K. 2,53 K. 1,92 K. 1,26 K. 0,56	o,63 o,6r o,66	3	K 3,23 K 2,62 K. 1,98 K. 1,37 K. 0,67	0,61 0,64 0,61			

En examinant tous les nombres de la troisième colonne

dans chaque expérience, on est conduit nécessairement à déduire sa loi de la déperdition lente de l'électricité dans l'air et dans les gaz purs et secs, telle que nous l'avons donnée dans cette troisième proposition.

Dans les premières expériences faites avec les boules métalliques, ces nombres, qui, suivant la loi, devraient être tous les mêmes, dissèrent entre eux beaucoup plus que les nombres trouvés en opérant avec les disques. Il faut remarquer d'abord qu'à cause du mouvement très-lent de la boule mobile, il devient très-dissicile de prendre exactement le moment auquel le centre de la boule correspond au trait de la division. Avec les disques, cette détermination devient nécessairement plus exacte. Les dissérences plus grandes entre ces nombres se montrent, en général, lorsque les arcs de répulsion sont devenus très-petits : la perte augmente toujours, comme nous le verrons encore mieux par la suite, lorsque les deux boules électrisées sont trèsrapprochées. On voit aussi, par les expériences rapportées, comment les nombres qui expriment la perte augmentent avec la température.

Il est facile de déduire, dans chaque expérience, la perte de l'électricité dans une minute ou dans l'unité de temps. Ainsi, par exemple, la perte moyenne trouvée dans les trois premières expériences étant égale à K(0,99), la perte dans une minute serait égale à  $K' = \frac{K(0,99)}{120'}$ .

Si l'on a la quantité E d'électricité au commencement de l'expérience, cette loi nous dit qu'après t minutes, la quantité d'électricité sera réduite à E — K't.

Nous exposerons maintenant les expériences par lesquelles il sera prouvé, en opérant avec la méthode même de Coulomb, que la perte de l'électricité est constante pour des quantités d'électricité comprises dans certaines limites, et qui exigent, pour être perdues dans l'air sec, un temps suffisamment long. Après avoir électrisé les boules de la balance de la manière ordinaire, et tordu le micromètre d'un certain nombre de degrés, j'attends, le chronomètre à la main, que l'aiguille mobile soit à une certaine distance de l'aiguille fixe. Je note le moment, et je détors le micromètre de 10 degrés, en opérant très-lentement afin de ne pas donner ni de secousses à la balance, ni de mouvements trop brusques au fil. J'attends que l'aiguille mobile revienne encore à sa première position, et je note le moment. Après, je détors de nouveau le micromètre de 10 degrés, et je répète en tout exactement la même opération.

Voici les nombres obtenus dans ces expériences, la température étant de + 14 degrés centigrades.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.		TROISIÈME EXPÉRIENCE.		
FORCE électrique.	TEMPS écoulé entre deux expériences.	FORCE électrique.	TEMPS écoulé entre deux expériences.	
280 + 25°	m s	200 + 18	m s	
270 + 25	5,18	190 + 18	4,30	
260 + 25	6,14	180 + 18	4,35	
250 + 25	6,01	170 + 18	4,40	
240 + 25	6,35	160 + 18	4,10	
230 + 25	6,40	150 + 18	4,45	
220 + 25	6,02	140 + 18	4,10	
210 + 25	6,05	130 + 18	4,10	
		120 + 18	4,20	
DEUXIÈME EXPÉRIENCE.		110 + 18	4,35	
DEUXIEME )	EXPERIENCE.	100 + 18	4,35	
		50 + 18	30,10	
200 + 26	"	40 + 18	9,5	
190 + 26	5,55			
180 + 26	5,05	OUATDIÈNE :	EXPÉRIENCE.	
170 + 26	5,37	QUAINIEME .	EAPERIENCE.	
160 + 26	5,36			
150 + 26	6,04	150 + 36	"	
140 + 26	6,31	140 + 36	10,30	
130 + 26	6,25	130 + 36	11,00	
120 + 26	6,28	120 + 36	10,15	
110 + 26	6,32	110 + 36	10,55	
100 + 26	6,34	100 + 36	11,50	

Malgré les dissérences, d'ailleurs très-petites, qui, tantôt dans un sens, tantôt dans le sens opposé, existent dans l'intervalle de temps écoulé entre deux observations successives de chacune des expériences que nous avons rapportées, différences qui sont inévitablement dues aux erreurs, propres au procédé expérimental, il est impossible de ne pas conclure, d'après ces résultats, que, dans l'air et dans les gaz secs et purs, et pour des quantités d'électricité comprises dans certaines limites, la perte de l'électricité est constante.

On voit aussi, en comparant la perte trouvée dans les différentes expériences faites en tenant les deux balles à une distance variable, que la perte est, dans tous les cas, plus grande lorsque cette distance est moindre. Il aurait été important de pouvoir étudier la perte lente de l'électricité dans un corps seul, et qui ne serait pas en présence d'un autre chargé de la même électricité. Pour cela, il fallait isoler une sphère métallique dans un grand espace d'air sec, l'électriser, et puis la toucher successivement, à des intervalles de temps égaux, avec le plan d'épreuve qu'on aurait porté à la balance. N'ayant pu, jusqu'ici, surmonter des difficultés d'expérience, je m'abstiens, pour le moment, de publier les résultats obtenus avec cette méthode.

Quatrième proposition. — La perte de l'électricité est la même dans l'air, dans le gaz hydrogène, dans l'acide carbonique, secs et pris à la même température et à la même pression.

J'ai réuni, dans les deux tableaux qui vont suivre, les expériences très-nombreuses que j'ai faites. Dans le premier tableau j'ai réuni les expériences mêmes, et dans le second les moyennes du temps employé par la boule mobile à parcourir un certain arc, dans les différents gaz. Si l'on réfléchit à la durée très-grande de chacune de ces expériences, et aux causes inévitables d'erreur, on trouvera que les nombres que j'ai obtenus sont comparables entre eux. Dans

le second tableau, j'ai déduit et rapporté les moyennes de temps trouvées et données dans le premier tableau.

Toutes les expériences ont été faites à des températures qui ne différaient pas entres elles de plus de 2 à 3 degrés. Ces températures ont varié de + 8 degrés centigrades à + 11 degrés centigrades. Voici à quel procédé je me suis arrêté pour avoir les gaz parfaitement secs, ou secs au même degré. J'ai toujours choisi, pour faire ces expériences, des jours dans lesquels l'atmosphère était sèche. Je faisais le vide sous la cloche de la balance, et je faisais entrer l'air en l'introduisant très-lentement à travers un tube de Liebig rempli d'acide sulfurique concentré. Je répétais cette même opération une seconde fois. Le gaz hydrogène et l'acide carbonique étaient contenus dans de grandes vessies, et introduits sous la cloche tout de suite après être préparés. Avant de faire le vide la première fois, on renouvelait, pour chacun des gaz, l'acide phosphorique contenu sous la cloche.

( 4o5 ) Tableau nº I.

AI	R.	HYDRO	HYDROGÈNE .		RBONIQUE.
ARC parcouru par la boule.	TEMPS employé.	ARC parcouru par la boule.	TEMPS employé.	ARC parcouru par la boule.	TEMPS employé.
ο υ 75 à 20	h m	75 à 20°	h m	,,	••
ld.	10.38	Id.	10.24	er	,,
"	10.56	Id.	10.14	"	"
71 à 18	9.24	71 à 18	9.22	,,	"
Id.	9.42	Id.	9.10	"	"
Id.	"	Id.	9.38	"	"
65 à 20	7.26	65 à 20	7.15	65 à 20	h m 7.29
Id.	7.30	Id.	7.5	Id.	7.11
Id.	7.20	Id.	7.19	Id.	6.57
ld.	7.8	Id.	7.5	Id.	6.43
Id.	7.21	ld.	7.19	Id.	6.36
60 à 20	6. 7	60 à 20	6 <b>.2</b> 0	60 à 20	6 17
Id.	6.22	ld.	6. 7	ld.	6. o
Id.	6.12	, 1d.	6. 7	ld.	5.32
"	n	1d.	5.54	"	n
70 à 65	1.26	70 à 65	1.41	70 à 65	1.21
Id.	1.41	Id.	1.31	"	<i>r</i> •
"	n	Id.	1.34	"	"
50 à 25	3.33	50 à 25	3.40	50 à 25	3.42 <sup>,</sup>
Id.	3.40	Id.	3.21	Id.	3.10
Id.	3.29	Id.	3.35	Id.	3.22
Id.	3.49	Id.	3.31	Id.	3.24
Id.	3.44	Id,	4. o	"	,,
ld	3.3o	"	n	"	"
ld.	3.22	"	n	"	"
Id.	3.19	"	"	"	n
40 à 20	2.23	40 à 20	2.25	40 <b>à 2</b> 0	2.27
Id.	2.19	ld.	2.20	Id.	2.13
Id.	2.23	Id.	2.33	Id.	2.27
Id.	2.16	Id.	2.33	Id.	2. 7
Id.	2.38	Id.	2.24	ld.	2.28
Id.	2 24	"	"	Id.	2.30

( 406 ) TABLEAU N° II.

AIR.		HYDRO	GÈNE.	ACIDE CARBONIQUE.	
ARC parcouru par la boule mobile.	MOYENNE du temps employé.	ARC parcouru par la boule mobile.	MOYENNE du temps employé.	ARĆ parcouru par la boule mobile.	MOYENNE du temps employé.
75 à 20 71 à 18 65 à 20 60 à 20 70 à 65 50 à 25 40 à 20	h m 10.36 9.33 7.22 6.14 1.33 3.33	75 à 20 71 à 18 65 à 20 60 à 20 70 à 65 50 à 25 40 à 20	h m 10.22 9.23 7.12 6. 7 1.35 3.39 2.29	" 65 à 20 60 à 20 70 à 65 50 à 25 40 à 20	h m  "  6.59  5.56  1.21  3.24  2.22

CINQUIÈME PROPOSITION. — La nature du corps électrisé n'influe pas sur la perte de l'électricité et sur la loi de cette perte dans l'air ou dans les gaz secs.

C'est Coulomb, le premier, qui, dans son troisième Mémoire, déjà cité plusieurs fois, décrit une expérience dans laquelle, après avoir déterminé la perte de l'électricité, en ayant dans la balance des boules de sureau, ajoute avoir trouvé qu'une boule de nature idio-électrique, formée avec la cire d'Espagne, et qu'on avait chargée d'électricité en la faisant toucher à un corps fortement électrisé, éprouvait la même perte dans ce même jour que la boule de sureau ou de cuivre.

Ce résultat, apparemment si singulier, méritait bien d'être confirmé, et étudié dans toute sa généralité. Coulomb ne décrit pas avec détail comment il avait fait son expérience.

Après avoir électrisé la boule de l'aiguille mobile de la balance, j'enlève la tige verticale qui porte l'autre boule, et je la remplace par la boule de matière isolante déjà élec-

trisée ou avec une étincelle. Je note alors le degré où s'arrête l'aiguille mobile. Si l'arc de répulsion est moindre que quand il y avait la boule métallique, j'augmente la charge électrique de la boule de matière isolante; si cet arc est plus grand, je diminue l'électricité de la boule, ou en la touchant avec les doigts, ou en la tenant près d'un courant d'air chaud.

Je ne commence l'expérience que lorsque, avec la boule de matière électrisée, l'arc de répulsion est sensiblement le même qu'il était auparavant avec les deux boules métalliques.

Les expériences que je vais rapporter ont été faites en comparant, dans le même air sec, la perte d'électricité avec les deux boules métalliques, et avec une boule métallique et une isolante. La température a varié, dans les différentes expériences, de +8 degrés à +11 degrés centigrades. Dans toutes les expériences faites avec des boules isolantes électrisées négativement, j'ai, par excès de précaution, étudié comparativement la perte de l'électricité négative avec les boules métalliques.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.					
BOULE DI électrisée avec		BOULE MÉTALLIQUE.			
Arc parcouru par la boule.  Temps employé.		Arc parcouru par la boule	Temps employé.		
64 à 20,45 64 à 29 71 à 30	8. 8 6. 57 8. 29	64 à 20,45 64 à 29 71 à 30	8.8 7.1 8.18		

Avec des boules de gomme laque, ou des disques de cette même substance, électrisés avec une étincelle, j'ai obtenu les mêmes résultats. J'ai trouvé une dissérence constante et remarquable en employant les boules isolantes électrisées par frottement. Voici les expériences:

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.					
noule de verre couverte de gomme laque, et élec- trisée avec le frottement.		BOULE MÉTALLIQUE.			
Arc parcouru par la boule.	Temps employé par la boule de verre.	Arc parcouru par la boule.	Temps employé.		
70 à 24 44 à 37	h m 9.19 70 à 24 8.46 1.8 44 à 37 1.0				
	TROISIÈME I	EXPÉRIENCE.			
BOULE PLEINE DI électrisée avec	•	BOULE MÉT	ALLIQUE.		
Arc parcouru par la boule.	Temps employé.	Arc parcouru par la boule.	Temps employé.		
61,45 à 23°	h m 7.25	61,45 à 23°	h m 7-19 7-14		

Sixième proposition. — La perte absolue, et la loi de la perte dans l'air et dans les gaz secs et purs, sont les mêmes pour l'électricité positive et pour la négative : avec des charges électriques très-fortes, on trouve que la perte est plus rapide pour l'électricité négative que pour la positive.

Cette proposition a été démontrée d'abord par M. Biot (Traité de Physique, page 257), en opérant dans l'air ordi-

naire. L'expérience de M. Biot prouve que la loi de la perte dans l'air humide est la même que celle trouvée par Coulomb pour les deux électricités, et fait voir aussi que la perte dans l'unité de temps est la même pour les deux électricités.

Des expériences déjà anciennes de M. Belli auraient prouvé que, pour des charges très-fortes, l'électricité négative se dissipe plus rapidement que la positive.

Il résulte aussi d'un grand nombre d'expériences, dues principalement à M. Faraday, qu'une petite balle chargée d'électricité négative a décidément un avantage pour faciliter la décharge sur la même petite balle chargée d'électricité positive, toutes les autres circonstances étant égales.

Je vais maintenant rapporter les expériences principales faites avec la balance de Coulomb pour étudier la perte lente de deux électricités.

AIR ATMOSPH	ÉRIQUE.	HYDROG	ène.	ACIDE CARBONIQUE.		
ARC parcouru par la boule.	TEMPS employé.	ARC parcouru par la boule.	TEMPS employé.	ARC parcouru par la boule.	TEMPS employé.	
+ 75 à 20 - 75 à 20	10.38 10.56	+ 75 à 20 + 75 à 20 - 75 à 20	10.14 10.30 10.30	. "	n n u	
+ 70 à 20 - 70 à 20 + 50 à 20 - 50 à 20	8.52 9 11 3.41 3.50	+ 70 à 20 - 70 à 20 - 55 à 20 + 55 à 20	8.56 8.50 5.12 5.8	" + 45°à 20° - 45 à 20	" h m 3.27 3.14	

Les expériences rapportées dans ce tableau suffisent pour prouver cette sixième proposition, c'est-à-dire que la perte absolue de l'électricité dans un gaz sec, à une température et à une pression constantes, est la même, quelle que soit la nature de cette électricité, positive ou négative.

Pour étudier ce même sujet avec des quantités d'élec-

ÉLECTRICITÉ POSITIVE.	-	ÉLECTRICITÉ POSITIVE.
TORSION et arc de répulsion.	•	TORSION et arc de répulsion.
$     \begin{array}{r}                                     $	Après dix minutes.	$   \begin{array}{r}                                     $
ÉLECTRICITÉ NÉGATIVE.		ÉLECTRICITÉ NÉGATIVE.
140 + 15 $117 + 15$ $90 + 15$ $35 + 15$		90 + 15 $66 + 15$ $60 + 15$ $12 + 15$

Il faut donc conclure de ces dernières expériences que, pour des charges électriques comparativement assez fortes, la perte dans l'air est plus grande pour l'électricité négative que pour la positive.

Septième proposition. — Dans l'air sec, la perte de l'électricité augmente avec la température.

Il était essentiel, pour étudier l'influence de la température sur le pouvoir isolant de l'air, d'opérer sur l'air parfaitement sec et sans communication à l'extérieur.

Tous les corps isolants solides, avec lesquels on forme les tiges qui soutiennent les boules électrisées, varient considérablement dans leur pouvoir isolant avec la température. Le soufre, la gomme laque, la résine copal, chauffés à + 25 degrés ou + 30 degrés centigrades, ont considérablement perdu de leur pouvoir isolant. Si, avec une tige de gomme laque chauffée à peu près à + 40 degrés centigrades, on touche une des boules électrisées de la balance, elle est

tout de suite déchargée. De même, il arrive qu'une bouteille de Leyde ordinaire chargée, et dont les deux armatures sont réunies par deux tiges métalliques fixées dans un morceau de gomme laque à la distance de plusieurs centimètres, est complétement déchargée lorsqu'on élève la température du morceau de gomme laque à + 40 degrés ou + 50 degrés centigrades. Il était donc impossible d'étudier le pouvoir isolant de l'air avec la balance au-dessus de certaines températures, et j'ai dû me borner à cette étude, en allant depuis o degré jusqu'à + 20 degrés centigrades. J'ai fait mes premières expériences avec la balance moins délicate que j'ai décrite dans la section précédente, destinée à fonctionner avec de grandes charges électriques. Pour faire varier la température de l'air de la balance, j'avais fait construire deux cavités circulaires en fer-blanc, et ayant chacune la même longueur, qui était la moitié de celle de la périphérie de la balance. Ces deux récipients venaient ainsi à envelopper la balance, et l'on pouvait les tenir séparés à la distance de quelques centimètres, suffisante pour voir l'aiguille et en suivre les mouvements : ces cavités étaient remplies ou d'un mélange frigorifique, ou d'huile chauffée à différentes températures. En opérant dans les limites de température que j'ai dites, on pourrait croire qu'il aurait été plus utile d'attendre que ces températures sussent celles de l'atmosphère. Mais il est facile d'observer, ce qui du reste m'est arrivé, que, dans l'hiver, il faudrait, pour passer de o degré à + 10 degrés ou 20 degrés centigrades, tenir la chambre tantôt avec les fenêtres ouvertes, tantôt fermée et chauffée. Dans l'été, surtout dans nos climats, il n'est pas facile d'arrêter la température à + 15 degrés ou + 20 degrés centigrades, et si elle parvient à + 25 degrés ou 30 degrés centigrades, les tiges de gomme laque commencent à se plier. Dans l'hiver, avec les fenêtres ouvertes, l'humidité devient très-grande dans la chambre. Enfin, pour faire des expériences comparables entre elles, et à des inter-

valles de trois à quatre mois, il faudrait être sur que les tiges de gomme laque, ou le sil, ne se cassent jamais; car, malgré toutes les précautions, j'ai toujours préféré d'employer, pour une même série d'expériences, les mêmes appareils dans toutes leurs parties. J'ai donc employé le procédé que j'ai déjà décrit pour faire varier la température de l'air de la balance avec un mélange frigorisique de sel marin et de neige dont la température descendait à - 18 degrés centigrades; j'avais l'air de la balance pour plusieurs heures à une température qui variait très-peu de zéro degré centigrade. Avec cette balance, l'expérience, dans l'air froid ou chaud, marche assez bien; avec la balance sensible, les courants d'air qui se forment font continuellement osciller l'aiguille. Je donnerai plus bas les expériences faites avec cette seconde balance. Voici trois expériences faites avec la balance à gros fil, dans lesquelles j'ai toute confiance. Dans ces expériences, il est plus que jamais nécessaire d'électriser la boule sans la retirer de la balance, ou de l'électriser avant de refroidir l'air. Sans cette précaution, si l'on expose la tige de gomme laque refroidie à l'air, elle se couvre d'humidité. Je dirai en passant que, ni sur les parois de la balance, ni sur les boules d'or ou d'argent d'une surface très-brillante fixées aux extrémités des tiges, je n'ai jamais observé le moindre voile d'humidité dans toutes mes expériences. Voici ces trois expériences:

## Première expérience.

Torsion et arc de répulsion.	Température.	Temps.
177° + 20°	oo centig.	$8^{h}$ $22^{m}$
$82^{\circ} + 20^{\circ}$	Oo	ı <sub>p</sub> oo

### Deuxième expérience.

Torsion et arc de répulsion.	Température.	Temps.
$179^{\circ} + 20^{\circ}$	+ 13°,5 centig.	8h 31 m
$85^{\circ} + 20^{\circ}$	$+13^{\circ},5$	11 <sup>h</sup> 56 <sup>m</sup>

### Troisième expérience.

Torsion et arc de répulsion. Température. Temps. 
$$179^{\circ} + 20^{\circ} + 22^{\circ}$$
 centig.  $10^{h} 57^{m} + 22^{\circ} + 22^{\circ}$   $1^{h} 44^{m}$ 

Ainsi la même quantité d'électricité a été perdue à o degré en deux cent soixante-dix-huit minutes, à + 13°,5 en deux cent cinq minutes, et à + 22 degrés en cent soixante-sept minutes.

Je m'empresse tout de suite de faire observer que déjà, à la température de + 22 degrés centigrades, l'isolement de la boule n'était plus le même, ni aussi parfait qu'aux températures inférieures. En effet, en répétant la même expérience à la même température de + 22 degrés centigrades en touchant la boule fixe avec trois tiges de gomme laque, on trouve que la même quantité d'électricité est perdue en cent dix minutes. Cette différence est due certainement à la conductibilité prise par la gomme laque.

Je vais rapporter encore quatre expériences faites à des températures différentes avec cette même balance. Comme les charges électriques de ces quatre expériences ne diffèrent pas beaucoup entre elles, on peut les comparer en se servant des rapports entre la perte dans l'unité de temps et la force moyenne, comme faisait Coulomb, ou en se bornant à comparer les pertes dans l'unité de temps.

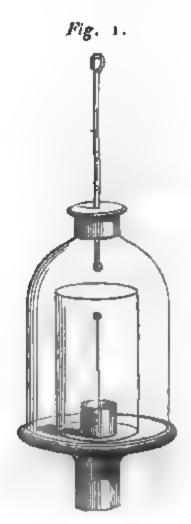
	TORSION  ot  arc.	TEMPÉRAT.	TEMPS employé.	PERTE dans l'unité de temps.	
ıre expér	170 + 20° 146 + 20	+ 18,0 c. + 18,0	h m 5.30 5.58	o,85	1 209
2 <sup>e</sup> expérience Id	145 + 20 $112 + 20$		9.48 10.57	0,47	1 816
3º expérience	145 + 20 117 + 10	+ 7,7 + 7,7	11. 0 12. 0	<b>0,4</b> 6	1 528
	158 + 20	0 0	9.21 11. 7	o,38	1 412

A + 18 degrés centigrades, la boule était encore parfaitement isolée, ce dont j'ai pu m'assurer en répétant l'expérience avec deux tiges de gomme laque qui touchaient à la boule.

Il est bien suffisamment prouvé, par ces expériences, combien est grande l'influence de la chalcur sur le pouvoir isolant de l'air sec, et on ne pourrait pas certainement expliquer ces résultats avec la simple variation de la densité de l'air, comme avait cru pouvoir le faire M. Harris.

Huitième proposition. — La quantité d'électricité qui est retenue sur un corps conducteur isolé varie avec la densité de l'air dans lequel se trouve ce conducteur. Il n'y a pas d'électricité qui puisse être retenue pur la surface d'un corps conducteur, qui serait entouré du vide parfait. La perte lente de l'électricité dans l'air sec diminue avec la diminution de la densité de l'air.

Je ne crois pas inutile de rapporter quelques expériences faites avec un procédé différent de celui de M. Harris, et qui conduisent aux mêmes conclusions que ce physicien.



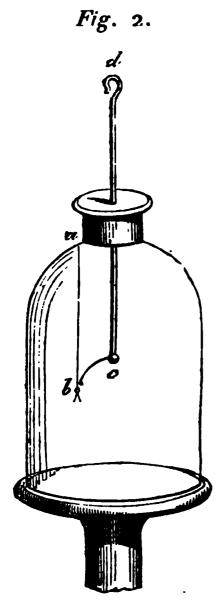
Voici ma manière d'opérer : la boule de la balance de Coulomb, munie de sa tige isolante et de son couvercle, auquel elle est attachée pour être introduite dans la tubulure de la cloche, est placée (fig. 1) dans l'axe d'une cavité cylindrique de métal mise en communication avec le sol, et ayant 10 centimètres de diamètre. On recouvre le cylindre et la boule avec une grande cloche de verre, qui porte en haut une tubulure dans laquelle on fait glisser une tige métallique terminée avec une boule semblable à celle de la balance. On fait toucher les deux boules ensemble, et puis on fait le vide en s'arrêtant à des

densités dissérentes. A l'aide d'une bouteille de Leyde, chargée toujours avec le même nombre de tours de la machine, on électrise la boule de la balance de Coulomb, qui est sous la cloche. On retire avec un manche isolant la tige métallique, on rend l'air, et on porte rapidement la boule de la balance dans la balance même, pour mesurer la quantité d'électricité qu'elle a retenue dans l'opération. J'ai trouvé, avec une grande exactitude et pour des pressions qui ont varié depuis 5 jusqu'à 768 millimètres de pression, que les quantités de l'électricité restées sur la boule variaient dans les mêmes rapports que les pressions ou les densités de l'air. Ces mêmes expériences ont été faites sans tenir la boule de la balance au centre du cylindre métallique; dans ces cas, l'induction et la décharge se faisaient sur les parois de la cloche de verre. A cause de la mauvaise conductibilité, et de la communication imparfaite de la cloche avec le sol, les résultats étaient alors plus irréguliers. Lorsque la pression n'était que de 6 millimètres, et qu'on donnait l'étincelle à la boule, la quantité de l'électricité qui restait sur la boule était à peu près la dix-septième partie de celle qui restait sur cette boule, même lorsque la pression de l'air était de 100 millimètres. De même, pour des pressions qui ont varié de 100 à 200, à 400 millimètres, les quantités de l'électricité restée sur la boule ont varié à peu près dans les mêmes rapports.

En général donc, un corps qui est électrisé agit par induction sur les corps qui l'environnent, et cela, quelles que soient la distance et la densité du milieu interposé. Il dépend de la distance et de la densité du milieu isolant interposé, que la décharge ait ou n'ait pas lieu pour une quantité donnée d'électricité. Lorsque la décharge a eu lieu, il reste sur le corps et sur ceux qui l'environnent, et sur lesquels elle agit par induction, une quantité d'électricité qui est, en quelque sorte, la mesure de la résistance du milieu isolant, c'est-à-dire la charge électrique limite dans ces conditions.

Nous exposerons maintenant les expériences relatives à l'influence de la densité de l'air sur la perte lente de l'électricité. MM. Harris et Becquerel ont déjà trouvé qu'un petit électroscope à feuille d'or électrisé, couvert avec une cloche, montrait la même divergence, même quand on avait extrait une grande partie de l'air de la cloche.

Le docteur Turner, en répétant l'expérience de Harris, a trouvé que la divergence de la feuille de l'électroscope restait la même après avoir laissé seulement la ; partie de l'air de la cloche.



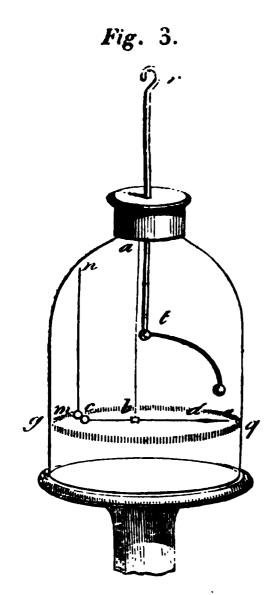
Voici comment j'ai répété et varié ces expériences. J'avais attaché (fig. 2) à la voûte d'une grande cloche une tige très-mince ab de gomme laque, qui se terminait avec une toute petite boule d'argent sur laquelle étaient attachées deux feuilles d'or excessivement petites, et collées ensemble comme dans électroscope. Pour électriser cette boule, je ne saisais que la toucher avec une tige métallique ed, qui glissait dans une tubulure de la cloche, et qu'on faisait mouvoir avec un manche isolant. J'avais mis sous cette cloche de l'acide phosphorique. J'ai fait le vide avec une très-bonne machine pneuma-

tique jusqu'à 3 millimètres, et j'ai électrisé alors la petite boule en la touchant avec la tige, que je mettais en communication avec une bouteille de Leyde. On ne réussit pas toujours à obtenir que l'électroscope soit électrisé. On réussit micux et plus sûrement en communiquant à l'électroscope une charge électrique très-faible. On peut également électriser l'électroscope avant de faire le vide. De

quelque manière que l'électroscope ait été électrisé, la divergence des feuilles persiste dans l'air rarésié jusqu'à 3 millimètres de pression. Cette charge électrique de la boule est donc celle qui peut exister à cette pression, tout l'excédant s'étant déchargé sur les parois de la cloche. La charge qui reste et qui produit la divergence des feuilles, agit par induction sur les parois de la cloche et sur tous les corps environnants. En effet, en approchant de la cloche avec beaucoup de soin, et à la distance de quelques pieds, un corps électrisé, on voit les feuilles augmenter de divergence, ou diminuer suivant la nature de l'électricité. De même, la divergence des seuilles diminue, et puis revient comme auparavant, en approchant et puis en éloignant de la boule la tige métallique de la cloche. Il faut se garder d'approcher trop la tige de la boule électrisée, parce qu'alors il arrive ordinairement de voir les feuilles se rapprocher instantanément et se décharger. Dans l'air ainsi raréfié, pour peu qu'on approche la tige métallique ou le corps électrisé, on produit sur les parois de la cloche, par induction, une charge électrique assez forte pour que la décharge ait lieu tout de suite.

Parlons enfin de la perte lente de l'électricité dans l'air ainsi raréfié. Je suppose qu'on ait électrisé le petit électroscope en laissant l'air à la pression ordinaire. Quoiqu'il soit difficile de juger exactement quand la divergence a complétement cessé, on peut dire que la divergence des feuilles ne dure dans l'air, à la pression ordinaire, que pour quelques heures, trois ou quatre au plus. En répétant l'expérience dans l'air raréfié à 3 millimètres de pression, et qu'on conserve à peu près avec quelques coups de piston donnés de temps en temps; à la même pression j'ai trouvé qu'après deux jours la divergence était encore la même qu'au commencement de l'expérience. Il faut, pour que l'expérience réussisse bien, placer la cloche au milieu d'une chambre, et ne jamais trop s'approcher pour faire le

vide, à quoi on parvient avec un tube de plomb qu'on réunit à la machine.



Asin de saire des expériences mieux comparables entre elles, j'ai préparé un autre appareil (sig. 3). Je suspends à un sil de cocon ab une aiguille très-mince de gomme laque cbd, qui porte une très-petite aiguille aimantée de à une extrémité, et de l'autre une petite boule c de moelle de sureau. Dans la même cloche, j'ai sixé une tige de gomme laque mn, qui porte aussi une boule de moelle de sureau à l'extrémité.

L'appareil est disposé de manière que quand l'aiguille s'est mise en équilibre, les deux boules se touchent. Pour électriser les boules, il y a une tige métallique rt, qui

glisse dans la tubulure de la cloche. Enfin, il y a une division collée gq sur la cloche au niveau des boules. Avant de commencer les expériences, j'ai mis de l'acide phosphorique sous la cloche. Voici deux expériences faites à la même température de + 10 degrés centigrades, mais à des pressions différentes, et qui prouvent certainement comment la perte de l'électricité devient lente dans l'air raréfié. Dans la première expérience, faite à la pression ordinaire, qui était de 757<sup>mm</sup>,5, la boule de l'aiguille, après l'électrisation, s'est fixée à 40 degrés. Après quatre heures cinq minutes, l'aiguille était revenue à zéro. J'ai répété la même expérience en raréfiant l'air sous la cloche; la première moyenne, pendant toute l'expérience, a été de 400 millimètres. L'arc de répulsion, au commencement, était de 38°,5. Après quatorze heures quinze minutes, les boules étaient encore à 13 degrés.

J'ai aussi opéré avec la balance de Coulomb pour étudier l'influence de la densité de l'air par la perte lente de l'électricité; j'électrise la boule, et je l'introduis dans la balance pour mesurer la force électrique, et je note le moment. Je retire la boule de la balance, et je la pose sur le plateau de la machine pneumatique, et je fais le vide à 1 à peu près. Après vingt minutes, je rends l'air très-lentement, et je mesure encore dans la balance la perte soufferte par l'électricité de la boule. Dans cette expérience, on opérait dans l'air libre, dans lequel l'hygromètre de Saussure marquait 82 degrés, et la température était de + 10 degrés centigrades. On a répété ensuite la même expérience, égale en tout à la précédente, c'est-à-dire qu'on a fait le vide, et on a rendu l'air tout de suite. La boule, avant d'être mise sous la cloche, avait un état électrique exprimé par 155 + 20°, et cela dans les deux expériences. Pour la boule restée dans l'air raréfié, l'état électrique trouvé après vingt minutes était 134 + 20°. Pour la boule restée dans l'air à la pression ordinaire, l'état électrique trouvé était 30 + 20°.

Il ne faut pas oublier que, n'ayant pas opéré dans l'air sec, on ne peut attribuer toute la différence de ces deux expériences à la différence de densité de l'air.

J'aurais voulu pouvoir opérer dans la grande balance même; mais des difficultés très-grandes se présentent pour pouvoir conserver l'air à une certaine densité pendant plusieurs heures. Une grande difficulté que j'ai rencontrée, c'est qu'en opérant dans l'air raréfié il se forme sur les parois internes de la cloche des états électriques par induction assez forts pour troubler les mouvements de l'aiguille; les états ne sont pas également distribués sur tous les points du verre, et rendent les expériences dans le vide ou dans l'air raréfié très-difficiles. Je ne citerai pas les expériences tentées pour vaincre ces difficultés, car je dois avouer qu'il m'a été impossible d'en exécuter qui fussent entièrement exemptes d'erreur.

Il n'est pas, resté moins démontré, par tant d'expériences dont je n'ose pas rapporter les nombres, que la perte de l'électricité dans l'air sec est d'autant plus leute que cet air est raréfié.

Neuvième proposition. — Dans l'air pris à une température et à une pression constante, la perte de l'électricité augmente avec la quantité de la vapeur d'eau qu'il contient; mais cette augmentation ne varie pas avec la loi très-simple que Coulomb avait déduite d'un petit nombre d'expériences de la proportionnalité au cube du poids de l'eau contenue dans l'air.

La loi trouvée par Coulomb, de la perte proportionnelle à la quantité de l'électricité possédée par le corps qui est en expérience, d'après laquelle le rapport de la force électrique, perdue dans l'unité de temps, à la force moyenne est représenté par une quantité constante, est vraic pour des quantités d'électricité et de vapeur d'eau comprises dans certaines limites. Dans l'air qui contient des petites quantités de vapeur d'eau, et dans celui qui est très-humide, cette loi de Coulomb ne se vérifie pas pour des charges électriques plus grandes ou plus petites que celles sur lesquelles on opère ordinairement avec la balance. Dans l'air très-sec, la loi de la perte s'approche de celle que nous avons trouvée dans l'air privé entièrement d'eau, et dans l'air très-humide la perte suit une marche contraire.

En comparant la perte de l'électricité dans l'air à la température de + 13 degrés centigrades et à la pression de 76 centimètres, et qui contient des quantités de vapeur d'eau dont les tensions varient depuis omm, 134 jusqu'à 3mm, 699, la perte de l'électricité augmente dans une proportion qui est moindre que celle de l'augmentation de la vapeur d'eau: dans l'air, qui, dans ces mêmes conditions de température et de pression, contient des plus grandes quantités de vapeur d'eau, depuis 3mm, 699 jusqu'à 9mm, 991 de

tension, la perte d'électricité augmente proportionnellement à la quantité de la vapeur.

Il existe de grandes différences dans la perte de l'électricité, suivant la nature des vapeurs qui sont mêlées à l'air.

La méthode avec laquelle ont été faites les nombreuses et dissiciles expériences à la suite desquelles j'ai déduit cette neuvième et dernière proposition, a consisté à tenir sous la balance, au lieu de l'acide phosphorique, des mélanges 'd'acide sulfurique et d'eau, et à opérer dans des conditions de température et de pression aussi constantes que possible. J'ai employé les mêmes mélanges d'acide sulfurique et d'eau dont M. Regnault a fait usage dans son beau travail sur l'hygrométrie pour la graduation de l'hygromètre de Saussure. Ces mélanges étaient versés dans une assiette placée sous la cloche, et en quantité assez grande pour admettre que leur composition ne fût pas sensiblement altérée par l'eau absorbée de l'air de la cloche. Avant de commencer une expérience, on laisse, au moins pour vingt-quatre heures, l'air de la cloche en contact du mélange d'acide sulfurique et d'eau. Après ce temps, je fais une première expérience, et puis une deuxième, une troisième, et quelquefois une quatrième: il est difficile que les résultats de la première expérience s'accordent avec ceux de la seconde. Coulomb avait déjà fait la remarque que j'ai toujours vérifiée: ce n'est jamais immédiatement après avoir changé la condition hygrométrique de l'air de la cloche qu'on trouve la perte de l'électricité telle qu'elle appartient à cette condition; mais les résultats ressentent toujours l'influence de l'état hygrométrique précédent. Les nombres que je rapporterai sont ceux obtenus dans la troisième ou quatrième expérience, faite dans l'air laissé en contact d'un mélange donné d'acide sulfurique et d'eau. En opérant successivement avec les différents mélanges, je suis toujours allé de l'air moins humide au plus humide.

J'ai réuni les expériences que je crois suffisantes pour dé-

montrer cette proposition en trois tableaux : le tableau n° I contient trois expériences faites à la température de +15 degrés centigrades. Je donne dans chaque expérience, d'abord la formule du mélange d'acide sulfurique et d'eau, la température, la tension de la vapeur, la force électrique, et enfin le rapport de la force perdue dans une seconde à la force électrique moyenne. La force électrique est exprimée par la somme de l'arc de répulsion de la boule et des degrés de torsion du micromètre. Presque toutes les expériences ont été faites avec les mêmes charges électriques, et l'intervalle entre deux observations successives de chaque expérience a été constamment de 20 degrés de torsion. On trouvera dans quelques expériences des observations manquées au commencement, n'étant pas maître d'électriser toujours les boules de la même quantité.

Dans le tableau n° II, j'ai rapporté cinq expériences faites à la température de + 13 degrés centigrades; enfin, dans le tableau n° III, j'ai décrit deux expériences faites à deux températures différentes et avec deux mélanges différents, de manière à avoir la même tension de vapeur d'eau. Les expériences rapportées dans ces trois tableaux ont été choisies parmi un grand nombre de celles que j'ai faites, comme celles qui différaient moins entre elles pour la pression atmosphérique sous laquelle on a opéré. Les plus grandes différences de pression s'étendent de 764<sup>mm</sup>, 55 à 776<sup>mm</sup>, 75.

Tableau nº I.		+ 2 H <sup>2</sup> O.	ı re expérience.
TEMPÉRATURB.	TENSION de la vapeur.	FORCE ÉLECTRIQUE	RAPPORT  de la force perdue dans un  minute à la force électrique moyenne.
+ 15° centigr.	mm 0,131	150 + 20	"
Id.	Id.	130 + 20	1120
Id.	Id.	110 + 20	1 105
1d.	Id.	90 + 20	1 108
Id.	Id.	70 + 20.	1 100
Id.	Id.	50 + 20	1 105
Id.	Id.	30 + 20	1 103
Id.	Id.	10 + 20	1 3 3
	SO <sup>3</sup>	+ 3 H <sup>2</sup> O.	2º expérience
+ 15° centigr.	0,657	150 + 20	,,
Id.	Id.	130 + 20	"
Id.	Id.	110 + 20	"
Id.	Id.	90 + 20	1 9 ś
Id.	Id.	70 + 20	9 6
Id.	Id.	50 + 20	ā;
Id.	Id.	30 + 20	1 94
Id.	Id.	10 + 20	7.5
	SO <sup>3</sup> ·	+ 4 H <sup>3</sup> O.	3º expérience
+ 15° centigr.	1,648	150 + 20	,,
Id.	Id.	130 + 20	,,
Id.	Id.	110 + 20	177
Id.	Id.	90 + 20	67
Id.	Id.	70 + 20	<del>1</del> <del>7</del> <del>7</del>
1d.	ld.	50 + 20	1 68
Id.	Id.	30 + 20	71
Id.	Id.	10 + 20	<u>!</u> 5 1

Tableau nº II.	SO <sup>3</sup> -	+ 2H <sup>2</sup> O.	ı <sup>re</sup> expéi
TEMPÉRATURE.	TENSION de la vapeur.	FORCE ÉLECTRIQUE	RAPPORT de la force perdue dans us minute à la force électrique moyenne.
+ 13° centigr.	mm 0,124	150 + 20	••
Id.	Id.	130 + 20	177
Id.	Id.	110 + 20	1147
Id.	Id.	90 + 20	1 157
Id.	Id.	70 + 20	1 140
Id.	Id.	50 + 20	1 140
Id.	Id.	30 + 20	1 0 8
Id.	ld.	10 + 20	1 1 0
	SO <sup>3</sup> -	+ 3 H <sup>2</sup> O.	2° expéi
+ 13° centigr.	0,586	110 + 20	,,
Id.	Id.	90 + 20	-145
ld.	Id.	70 + 20	139
Id.	Id.	50 + 20	1 125
Id.	Id.	30 + 20	1 1 2 6
Id.	Id.	10 + 20	1 9 3
	SO <sup>3</sup> -	+ 6 H² O.	3º expé
+ 13° centigr.	3,699	150 + 20	"
Id.	Id.	130 + 20	1 4 1
Id.	Id.	110 + 20	1 4 9
ld.	Id.	90 + 20	1 5 3
Id.	Id.	70 + 20	1 5 2
Id.	Id.	50 + 20	47
Id.	Id.	30 + 20	1 8 9
Id.	Id.	10 + 20	1 3 8

Tabl. nº II. [St	uite.] S	$10^3 + 12 \mathrm{H}^2\mathrm{O}$ .	4° expér.
TEMPÉRATURE.	TENSION de la vapeur.	FORCE ÉLECTRIQUE	RAPPORT  de la force perdue dans une minute à la force électrique moyenne.
+12°,7 centig.  Id.  Id.  Id.  Id.  Id.	mm 7,885 Id. Id. Id. Id.	150 + 30 130 + 20 110 + 20 90 + 20 70 + 20	# 1
Id. Id. Id.	Id. Id. Id.	50 + 20 30 + 20 10 + 20	1 19 1 24 1 23 1 31
	$\frac{50^{3} + }{}$	18 H <sup>2</sup> O.	5° expér.
+13°,9 centig. Id. Id. Id. Id. Id. Id. Id. Id. Id. Id	6,420 Id. Id. Id. Id. Id.	150 + 20 130 + 20 110 + 20 90 + 20 70 + 20 50 + 20 10 + 20 110 + 20 110 + 20 90 + 20 70 + 20 50 + 20 30 + 20	1 10 14 15 15 17 14 18 120 1Fe expér.  1 re expér.  1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
Id.	Id.	10 + 20	। 8 त
	SO <sup>3</sup> +	18 H <sup>2</sup> O.	2° expér.
+ 8° centigr. Id. Id. Id. Id. Id. Id. Id.	6,745 Id. Id. Id. Id. Id.	$   \begin{array}{c cccc}     & 100 & + & 20 \\     & 80 & + & 20 \\     & 60 & + & 20 \\     & 40 & + & 20 \\     & 20 & + & 20 \\     & 0 & + & 20   \end{array} $	1 37

L'examen des expériences décrites dans les trois tableaux précédents conduit aux conséquences exposées dans la neuvième proposition. J'ajouterai seulement quelques remarques sur les différences notables produites dans la perte de l'électricité par les dissérences de température, et qui ne peuvent s'expliquer ni par les variations de la quantité de la vapeur d'eau, ni par celles de la température. Ainsi, dans les tableaux nos I et II, les trois premières expériences prouvent évidemment que la perte d'électricité varie dans une proportion beaucoup moindre que celle de l'augmentation de la tension ou de la quantité de la vapeur d'eau; mais si l'on compare les pertes d'électricité trouvées dans les expériences du tableau nº I, à celles données par les expériences du tableau nº II, on voit de très-grandes différences, et suivant lesquelles il faudrait conclure que les pertes augmentent beaucoup plus rapidement que les tensions ou les quantités de la vapeur d'eau. Notons toujours que cela ne se vérifie qu'à des températures différentes.

Dans l'air qui contient de très-grandes quantités de vapeur d'eau, la perte se trouve approximativement proportionnelle à la tension ou à la quantité de la vapeur d'eau, quelle que soit la température, comme on voit dans les deux expériences du tableau n° III.

Je suis bien loin d'avoir la prétention d'être parvenu à étudier complétement ce sujet, qu'il aurait fallu étendre à des différences plus grandes de température, à des pressions différentes, à des gaz différents de l'air atmosphérique mêlés à la vapeur d'eau; j'espère que mes recherches, poursuivies pendant trois ans, pourront au moins frayer le chemin à des observateurs plus habiles et plus patients que moi. Je n'ai plus qu'à ajouter les résultats de quelques expériences faites pour étudier l'influence, sur la perte de l'électricité dans l'air, des vapeurs différentes de celle de l'eau. Dans la troisième proposition, nous avons cité les nombreuses

expériences saites pour étudier la perte de l'électricité dans l'air, ou dans d'autres gaz parfaitement secs. Après avoir déterminé exactement le temps qu'il fallait pour qu'une certaine quantité d'électricité fût perdue par les boules de la balance dans l'air tout à fait pur, il éțait facile de découvrir si la vapeur du camphre ou de quelque autre substance semblable, ajoutée à l'air, eût fait varier cette perte. Il n'y avait, dans ces expériences comparatives, qu'une précaution à suivre, c'est-à-dire celle d'opérer à des températures et à des pressions constantes, et d'introduire sous la cloche des substances qui étaient restées pendant quelque temps à se dessécher dans l'air parfaitement sec. J'ai donc répété mes expériences, après avoir mis sous la cloche du camphre, de l'assa fætida, et quelque autre huile essentielle très-pure. Quoique l'air de la cloche fût rempli de la vapeur de ces substances, comme on pouvait en juger par l'odeur, si les expériences étaient faites avec les précautions indiquées, on ne trouvait pas de dissérence dans la perte de l'électricité, suivant que l'air était pur, ou mêlé avec les vapeurs citées.

C'est encore plus remarquable de voir la vapeur de l'éther sulfurique se conduire de la même manière que celle des corps cités. Il faut, pour faire bien l'expérience, introduire la vapeur d'éther dans la cloche, en l'obligeant à passer à travers un long tube rempli de chlorure de calcium. On emploie, pour cela, le même appareil déjà décrit dans la troisième proposition, à propos de l'introduction dans la cloche du gaz hydrogène ou de l'acide carbonique; on ajoute au robinet de la cloche de la balance le tube à chlorure de calcium auquel est réunie une petite cornue contenant l'éther sulfurique. J'ouvre le robinet, je fais plonger la cornue dans l'eau légèrement chaude, et quelques heures après je commence l'expérience. J'ai plusieurs fois fait deux ou trois expériences de suite à + 10 degrés centigrades dans l'air très-sec avant l'introduction de la vapeur

d'éther, et, après cette introduction, le temps employé par les boules à perdre une quantité donnée d'électricité a été le même avant et après l'introduction de l'éther.

Il est vrai que, plusieurs heures après l'introduction de cette vapeur, on commence à trouver une perte plus rapidé dans l'électricité; mais il est juste aussi d'observer qu'après ce temps on voit l'acide phosphorique prendre le même aspect que lorsqu'il a absorbé de la vapeur d'eau. Très-probablement la vapeur d'éther sulfurique se décompose en contact de l'acide phosphorique en cédant de l'eau à cet acide, ce qui explique l'augmentation de la perte de l'électricité qui se montre longtemps après l'introduction de la vapeur de l'éther.

# RECHERCHES SUR LES BASES ORGANIQUES VOLATILES;

PAR M. A.-W. HOFFMANN.

TRADUIT PAR M. SAINT-EVRE.

#### ACTION DES ACIDES ET DES BASES SUR LA CYANILINE.

Action des acides étendus. — La cyaniline se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique étendu. L'acide concentré forme un hydrochlorate insoluble dans la liqueur où il a été préparé. En dissolvant la base dans l'acide étendu, et ajoutant l'acide fumant, on voit se précipiter immédiatement le chlorhydrate en paillettes blanches; j'ai vainement tenté de le reproduire en concentrant la liqueur. Dans ce cas, les cristaux qui se déposent contiennent à peine une trace de cyaniline. Il ne se produit pas moins de cinq combinaisons différentes qu'il est difficile d'isoler.

On dissout une demi-once de cyaniline dans l'acide chlor-

hydrique étendu; la liqueur, colorée en jaune, est évaporée au bain-marie. La masse blanche ainsi obtenue est reprise par l'eau froide, qui dissout du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorhydrate d'aniline. J'y cherchai inutilement la présence des acides oxalique et formique.

Le résidu, insoluble dans l'eau froide, fut ensuite traité à l'eau bouillante jusqu'à épuisement. On sépare ainsi un résidu cristallin, et la liqueur dépose, par le refroidissement, un précipité mixte composé de deux substances, et à peine soluble dans l'alcool. Je me servis alors de benzine. En évaporant cette dernière solution, on sépare un corps cristallisé en écailles brillantes qu'on purifie par un lavage à l'alcool. L'analyse fournit les nombres suivants:

I. 057,3446 de matière ont donné 0,8795 d'acide carbonique et 0,1565 d'eau.

Ce qui fait en centièmes:

C	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	69,60
H	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	5,04

nombres qui correspondent à l'oxanilide,

#### C14 H6 Az O2.

C	al	lculé	T	rouvé.
7	0	,00	6	9,66
_	5	,00		5,04
1	1	,66		»
1	3	,34		<b>)</b> )
	_			
1	3	,66		<b>)</b>

En présence d'une solution concentrée et bouillante de potasse, on obtient de l'aniline et de l'oxalate de potasse. La solution aqueuse séparée de l'oxanilide, et qui avait déposé, comme je l'ai dit plus haut, un mélange complexe de deux matières cristallines, fut évaporée à sec, avec le dépôt, au bain-marie. Reprenant par l'alcool concentré, j'obtins un résidu jaunâtre, insoluble à froid dans l'eau,

mais légèrement soluble dans ce véhicule à la température de l'ébullition. Purifiée sur du charbon animal, la matière se présenta sous la forme d'une substance incolore, insipide, inodore, que je reconnus pour de l'oxamide sans difficulté; sa conversion facile en oxalate d'ammoniaque en rendait l'analyse superflue.

Restait à examiner la substance séparée de l'oxamide au moyen de l'alcool bouillant. Elle se déposait en flocons blancs, soyeux et d'un aspect satiné. On les purifia par quelques cristallisations dans l'eau bouillante. L'éther pouvait aussi les dissoudre. Ils étaient volatiles sans décomposition.

- I. 0<sup>sr</sup>,2153 de matière ont donné 0,4693 d'acide carbonique et 0,0980 d'eau.
- II. 0<sup>57</sup>,3767 de matière ont donné 0,8030 d'acide carbonique et 0,1615 d'eau.
- III. 0<sup>17</sup>,4083 de matière ont donné 0,8706 d'acide carbonique et 0,1781 d'eau.
- IV. 0<sup>gr</sup>, 3811 de matière ont donné 0,8124 d'acide carbonique et 0,1676 d'eau.
  - V. 087,4573 de matière ont donné 0,5380 de platine.

Ce qui fait en centièmes:

	I.	11.	Ш.	IV.	٧.
C	59,45	58,13	58,15	58,13	w
H	A	4,76	4,84	4,88	١,
Az	n	»	))	<b>»</b>	16,71

#### La formule

C16 H8 Az2 O1

exige:

C16	96	58,53
H <sup>8</sup>	8	4,87
Az <sup>2</sup>	28	17,07
0.4	32	19,53
	164	100,00

Les circonstances dans lesquelles cette substance est formée, et sa décomposition en présence des acides et des alcalis, ne laissent pas de doute sur sa constitution; c'est une combinaison d'oxanilide et d'oxamide,

$$C^{26} H^6 Az^2 O^4 = C^{12} H^6 Az, C^2 O^2 + H^2 Az^2, C^2 O^2.$$

Elle correspond, par conséquent, à une combinaison de carbanilamide et de carbamide que j'ai eu déjà l'occasion de signaler bien des fois:

L'oxanilamide est soluble dans la potasse concentrée. Les acides l'en précipitent sans altération; cependant, au bout d'un certain temps, la liqueur se trouble, il se dépose de l'aniline, et il se dégage de l'ammoniaque. La liqueur contient alors beaucoup d'acide oxalique. On a, en effet,

$$C^{16}H^8Az^2O^4+2(HOKO)=2(KC^2O^4)+C^{12}H^7Az+H^3Az.$$

L'acide sulfurique étendu n'a aucune action sur l'oxanilamide. L'acide concentré dégage des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et il reste de l'acide sulfanilique et du sulfate d'ammoniaque,

$$C^{16} H^8 Az^2 O^4 + 3 (HSO^4) = 2 (CO^2) + 2 (CO) + C^{12} H^7 Az S^2 O^6 + H^4 Az SO^4$$

Les produits de l'action de l'acide chlorhydrique sur la cyaniline sont donc :

Chlorhydrate d'ammoniaque,
Chlorhydrate d'aniline,
Oxanilide,
Oxamide,
'Oxanilamide.

La formation de ces divers composés s'explique facilement, en raison de la tendance du cyanogène à assimiler les éléments de l'eau; 1 équivalent de cyaniline et 2 équivalents d'eau renferment les éléments de 1 équivalent d'ammoniaque et de 1 équivalent d'oxanilide,

C'' H' Az' + 2 (HO) = C'' H' Az, C'O' + H' Az Cl, et en même temps de 1 équivalent d'oxamide et de 1 équivalent d'aniline,

$$C^{14} H^7 Az^2 + (2 HO) + H Cl = H^2 Az, C^2 O^2 + C^{12} H^7 Az, H Cl.$$

La formation simultanée de ces divers produits me fit penser que l'oxanilamide pourrait bien être le principal produit de la réaction, tandis que les deux premiers, l'oxamide et l'oxanilide, ne seraient que des produits de décomposition. En répétant plusieurs fois l'expérience, j'obtins toujours les mêmes produits en proportions constantes.

L'action de l'acide sulfurique étendu sur la cyaniline produit des résultats semblables.

### ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ.

La cyaniline se dissout avec une coloration violette. La liqueur, légèrement chauffée, développe des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. En chauffant plus fort, il se développe de l'acide sulfureux; par le refroidissement, l'acide sulfanilique se prend en masse, et il se forme en même temps du sulfate d'ammoniaque,

$$H^{7}Az^{2} + 2(HSO^{4}) + 2(HO) = C^{12}H^{7}Az^{2}, S^{2}O^{6} + CO^{2} + CO + H^{4}AzSO^{4}$$

Cette réaction s'accorde parfaitement avec l'hypothèse, que le cyanogène n'existe pas dans la cyaniline à l'état d'acide cyanhydrique, mais à l'état de combinaison directe avec l'aniline. S'il était à l'état d'acide cyanhydrique, il n'aurait pu se dégager que de l'oxyde de carbone. Si, d'autre part, le cyanogène était à l'état de substitution, on n'aurait pu avoir que du gaz acide carbonique.

#### ACTION DU BROME.

L'attaque est violente. Le premier produit paraît être un produit de substitution, et très-probablement la cyaniline Ann. de Chim. et de Phys., 3° série, T. XXVIII. (Avril 1850.) 28

tribromée; cependant, en présence de l'acide bromhydrique dégagé, il se sépare de l'aniline tribromée sous forme de belles aiguilles, par le refroidissement.

o<sup>57</sup>,400 de matière ont donné 0,3315 d'acide carbonique et 0,0575 d'eau.

Ce qui fait, en centièmes:

		Calculé.
<b>C</b>	22,60	22,50
H	1,59	1,25

#### ACTION DES ALCALIS.

L'attaque par la soude ou la potasse est fort lente. On peut faire bouillir la cyaniline avec des dissolutions alcalines aqueuses ou alcooliques, pendant des heures entières, sans altérer la cyaniline. Ce n'est qu'en présence de la potasse fondue qu'il se dégage de l'aniline et de l'ammoniaque, sans qu'on puisse trouver trace d'acide oxalique. L'équation suivante rend compte de la réaction:

 $C^{14}H^{7}Az^{2} + 2(HOKO) + 2(HO) = C^{12}H^{7}Az + H^{3}Az + H + 2(KO, CO^{3})$ 

#### MÉTAMORPHOSES DE LA DICYANOMÉLANILINE.

J'ai vainement essayé de former des sels cristallisés de cette base. La seule preuve de sa basicité se trouve dans la facilité remarquable avec laquelle elle se dissout dans les acides minéraux et organiques, et en est précipitée par la potasse et l'ammoniaque. Cependant, au bout de peu de temps, cette base se décompose, et la liqueur cesse d'en renfermer. La dicyanomélaniline se dissout dans l'acide chlorhydrique de concentration ordinaire, en donnant une liqueur claire, légèrement colorée en jaune. L'ammoniaque la précipite immédiatement. Si l'on attend un peu, la liqueur se trouble et abandonne une masse jaunâtre. L'eau mère contient beaucoup de sel ammoniac. La masse jaunâtre est peu soluble dans l'eau. On peut ainsi enlever l'excès d'accide. Elle ne se dissout qu'assez difficilement dans l'alcool

bouillant, qui la laisse déposer sous forme d'une croûte cristalline. On voit assez par là qu'il n'est pas aisé de l'obtenir dans un état de pureté satisfaisant. Les échantillons analysés ont été séchés à 100 degrés.

- I. 0<sup>gr</sup>,3277 de matière ont donné 0,781 d'acide carbonique et 0,1195 d'eau.
- II. 057,3160 de matière ont donné 0,781 d'acide carbonique et 0,120 d'eau.
- III. 057,280 de matière ont donné 0,6969 d'acide carbonique et 0,1041 d'eau.
  - IV. 087,4175 de matière ont donné 0,4527 de platine.
  - V. 0<sup>sr</sup>,5065 de matière ont donné 0,5667 de platine.

Ce qui fait, en centièmes:

	1.	u.	ш.	1V.	V.
<b>C</b>	67,41	67,40	67,76	<b>)</b>	*
H	4,05	4,21	4,12	n	•
Az	<b>)</b> )	w	b	15,38	15,84

La formule

exige:

$C^{30}$	<b>180</b>	•	67,92
$H^{\prime\prime}.\dots\dots$	11		4,15
<b>Az</b> <sup>3</sup>	42		15,84
<b>O</b> <sup>4</sup>	32		12,09
	265		100,00

Sous l'influence des acides, la base prend 2 équivalents d'eau, tandis que 2 équivalents d'ammoniaque restent en combinaison avec l'acide,

$$C^{30} H^{13} Az^5 + 4 (HO) + 2 (HCl) = C^{30} H^{11} Az^3 O^4 + 2 (H^4 Az, HCl).$$

En déterminant l'azote dégagé sous forme d'ammoniaque d'un poids donné de la substance nouvelle, j'obtins le résultat suivant: de platine et d'ammoniaque.

Ce qui correspond, en centièmes, à 10,97 pour 100 d'azote. Le calcul exige 10,65.

La conversion de la cyaniline en oxalate d'aniline et d'ammoniaque, ou plutôt en oxanilide et oxamide, sussit pour donner la clef de la constitution des nouveaux cristaux. On peut les considérer comme un bioxalate de mélaniline moins 4 équivalents d'eau:

$$C^{26} H^{13} Az^3$$
,  $HC^2 O^4 + HC^2 O^4 = C^{30} H^{15} Az^3 O^8$ ,  
 $C^{30} H^{15} Az^3 O^8 - 4 (HO) = C^{30} H^{11} Az^3 O^4$ .

En ajoutant, à la solution alcoolique de la matière, de la potasse ou de l'ammoniaque, la liqueur se prend en une masse cristalline de mélaniline. L'eau mère reste chargée d'acide oxalique. En dosant le platine, j'arrivai aux résultats suivants:

057,3482 de sel de platine ont donné 0,0825 de platine.

Ce qui fait, en centièmes:

 Platine
 23,99

 Sel de mélaniline
 23,65

Cette substance appartient donc à une famille de corps dont le nombre s'accroît tous les jours, et dont la succinimide, la camphorimide, sont les premiers termes. On y admet la présence de l'imidogène AzH. Dans la série anilique, les corps analogues sont le succinanile, le camphoranile, le phtalanile. On peut donc lui donner le nom de mélanoximide ou d'oxamélanile. Il n'est pas sans intérêt de remarquer que le terme correspondant ést inconnu dans la série de l'ammoniaque et de l'aniline.

En faisant bouillir une solution alcoolique de mélanoximide dans de l'acide chlorhydrique concentré, la liqueur se colore en jaune foncé, en développant une odeur prussique très-prononcée. Au bout de quelques minutes, la liqueur se décolore, et on peut, sans dissiculté, y constater la présence de l'acide oxalique et de la mélaniline, ce qui prouve que la matière a de nouveau assimilé ses 4 équivalents d'eau. Indépendamment de ces deux produits, il y en a cependant encore un autre cristallisé en longues et belles aiguilles, dont je n'ai pu encore terminer l'examen. Ensin, la liqueur est chargée d'une quantité d'ammoniaque tout à fait appréciable.

Plusieurs des combinaisons imidées, la camphorimide et la phtalimide, ont des propriétés légèrement acides, et peuvent se combiner, par exemple, avec l'oxyde d'argent. On les considère, tantôt comme des combinaisons des imides avec les oxydes, tantôt comme des imides où l'argent remplace l'hydrogène. La mélanoximide est de ce nombre. Elle se dissout dans la potasse et l'ammoniaque faibles, et l'addition d'un acide la précipite sans altération. Cependant un contact prolongé finit par déterminer l'hydratation et, par suite, la formation du bioxalate de mélaniline. Une solution de mélanoximide dans l'alcool étendu, surtout en présence de quelques gouttes d'ammoniaque, donne, avec le nitrate d'argent, un précipité amorphe et jaunâtre. L'analyse de ce précipité n'a pas donné des résultats constants. L'argent a varié de 25,41, 28,57 à 30,5 pour 100. Le calcul indique 28,4 d'argent pour correspondre à une combinaison à équivalents égaux de mélanoximide avec l'oxyde d'argent.

J'avais à essayer si je ne pouvais obtenir la mélanoximide directement par l'application de la chaleur seule, ou en présence d'agents de déshydratation, au moyen du bioxalate de mélaniline. Je n'ai pu y réussir, mais je suis arrivé à un résultat assez remarquable. En chauffant le bioxalate de mélaniline, le sel commence par fondre, puis entre dans une sorte d'ébullition en dégageant des torrents d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Vers la fin de l'opération, on voit paraître dans la cornue un magnifique sublimé cris-

en partie au moyen de la chaleur. Le liquide bouillait régulièrement à 178 degrés centigrades. A la fin de la distillation, le mercure n'avait pas dépassé 180 degrés. J'obtins enfin un liquide incolore, très-mobile, plus dense que l'eau, très-réfringent, et doué au plus haut degré de cette odeur particulière dont j'ai déjà parlé.

I. 051,204 de matière ont donné 0,522 d'acide carbonique et 0,081 d'eau.

II. 0<sup>tr</sup>,261 de matière ont donné 0,672 d'acide carbonique et 0,102 d'eau.

III. 0<sup>gr</sup>,455 de matière ont donné 0,383 de platine.

Ce qui fait, en centièmes:

	i.	11.	111.
<b>C</b>	69,83	70,21	<b>»</b> .
<b>H</b>	4,40	4,34	>>
Az	<b>»</b>	10	11,92

### La formule

C11 H5 Az O2

exige:

<b>C</b> ***	84	70,58
H <sup>5</sup>	5	4,20
<b>Az</b>	14	11,76
$O^2 \dots \dots$	16	13,46
	119	100,00

Or on a:

$$C^{12} H^7 Az - C^{12} H^4 = H^3 Az$$
,  
 $C^{14} H^5 Az O^2 - C^{12} H^4 = C^2 H Az O^2$ .

Le nouveau composé représente donc, dans la série anilique, le terme acide cyanique. En d'autres termes, le nouveau liquide est à l'aniline ce que l'acide cyanique hydraté est à l'ammoniaque.

Les réactions sont venues à l'appui de cette manière. Je désignerai donc le corps en question sous le nom d'acide anilocyanique.

Les acides et les bases convertissent l'acide cyanique en

ammoniaque et acide carbonique, par l'assimilation de 2 équivalents d'eau; l'acide anilocyanique se comporte de même. La potasse et l'acide chlorhydrique le convertissent en aniline et acide carbonique, avec un résidu de carbonate de potasse ou de chlorhydrate d'aniline. Avec l'acide concentré, on obtient, comme on pouvait s'y attendre, l'acide sulfanilique.

L'acide cyanique peut, même sans l'intervention des bases ou des acides, fixer les éléments de l'eau. L'ammoniaque éliminée se combine avec un second équivalent d'acide non attaqué, et forme de l'urée. De même, l'acide anilocyanique, traité par l'eau, dégage de l'acide carbonique et se prend en une masse cristalline. Les cristaux sont insolubles à l'eau, mais solubles dans l'alcool. Ils présentent les propriétés de la carbanilide.

0<sup>87</sup>, 174 de matière ont donné 0,467 d'acide carbonique et 0,904 d'eau.

Ce qui fait, en centièmes:

		Calcule.
C	73,15	73,58
Н	5,76	5,66

En se rappelant que l'urée peut être considérée comme de la bicarbamide, l'analogie devient complète. L'acide cyanique abandonne 2 équivalents de carbamide, l'acide anilocyanique 2 équivalents de carbanilide:

$$2(C^{2}HAz\cdot O^{2}) + 2(HO) = C^{2}H^{1}Az^{2}O^{2} + 2(CO^{2}),$$
  
 $2(C^{11}H^{5}AzO^{2}) + 2(HO) = C^{25}H^{12}Az^{2}.$ 

En présence de l'aniline, l'acide cyanique donne la carbamide-carbanilide, et l'acide anilocyanique de la carbanilide.

Chaussé avec de l'ammoniaque, l'acide anilocyanique donne la carbamide-carbanilide, et l'acide cyanique de l'urée ou de la bicarbamide.

En mettant en contact de la cumidine, la masse se prit

en un dépôt cristallin. Je n'en avais pas assez pour en faire l'analyse, mais il est hors de doute que ce soit une combinaison de carbanilide et de carbocumidide analogue aux précédentes. La toluidine et même la leucoline se comportent de la même manière.

L'acide anilocyanique, en agissant sur les divers alcools, et même l'hydrate de phényle, donne des produits tout à fait analogues à ceux de l'acide cyanique dans les mêmes circonstances. Il se dissout dans les alcools avec un grand dégagement de chaleur, et les liqueurs ne tardent pas à abandonner de magnifiques cristaux fusibles à 100 degrés, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et l'éther.

Ces nouvelles substances sont en général des mélanges, et leur isolement est chose difficile à obtenir. Les recherches de Liebig et de Woehler nous ont appris que les alcools peuvent, en général, fixer un ou deux équivalents d'acide cyanique. On obtient ainsi deux séries de combinaisons, les uréthanes, ou les éthers carbamiques, et les éthers allophaniques:

```
C^{4}H^{6}O^{2} + C^{2}HAzO^{2} = C^{6}H^{7}Az^{2}O^{4},

C^{4}H^{6}O^{2} + 2(C^{2}HAzO^{2}) = C^{6}H^{4}Az^{2}O^{4}.
```

L'acide anilocyanique paraît agir de la même manière.

```
Alcool méthylique.... C^{16}H^9 Az O^1 = C^2H^1O^2 + C^{14}H^5 Az O^2,
Alcool vinique..... C^{18}H^{10}Az O^1 = C^1H^6O^2 + C^{14}H^5 Az O^2,
Alcool amylique..... C^{24}H^{17}Az O^1 = C^{10}H^{12}O^2 + C^{14}H^5 Az O^2.
```

Je ne puis rien dire encore de positif relativement à la seconde série de combinaisons, non plus que sur les produits dérivés de l'hydrate de phényle.

Si l'on peut avec raison considérer les uréthanes comme des éthers carbamiques, on peut aussi envisager les corps en question comme des éthers carbaniliques ou anthraniliques:

 $C^{6} H^{7} Az O^{4} = C^{4} H^{6}, C^{2} H^{2} Az O^{4},$ Uréthanc.  $C^{18} H^{11} Az O^{4} = C^{4} H^{5}, C^{11} H^{6} Az O^{4}.$ Aniluréthanc.

Le manque de matière et la difficulté de me procurer en quantité suffisante l'acide anilocyanique, m'ont obligé de suspendre l'examen de ces corps remarquables, jusqu'au moment où on aura trouvé un mode de préparation plus facile.

#### ACTION DE LA CHALEUR SUR LA MÉLANILINE.

Cette substance résiste à la température de 100 degrés. Elle fond entre 120 et 130 degrés, et se solidifie en prenant, par le refroidissement, une structure cristalline. Entre 150 et 170 degrés, la décomposition commence; à 170 degrés, on voit distiller des gouttes d'aniline pure. Le dégagement d'ammoniaque ne commence que vers 170 degrés, et augmente avec la température. Le résidu se présente sous la forme d'une masse de couleur ambréc résineuse, insoluble à l'eau, peu soluble à l'alcool, soluble dans l'acide sulfurique concentré. Une addition d'eau l'en précipite avec des apparences d'altération. Soumise à l'analyse, cette matière a donné les résultats suivants:

- I. 087, 192 de matière ont donné 0,510 d'acide carbonique et 0,098 d'eau.
- II. 087,373 de matière ont donné 1,004 d'acide carbonique et 0,171 d'eau.
- III. 0<sup>gr</sup>, 297 de matière ont donné 0,801 d'acide carbonique et 0,136 d'eau.
- IV. 0<sup>57</sup>,318 de matière ont donné 0,867 d'acide carbonique et 0,152 d'eau.

Ce qui fait, en centièmes:

1. II. III. IV. C..... 
$$72,29$$
  $73,43$   $73,62$   $74,24$  H....  $5,65$   $5,09$   $5,08$   $5,32$ 

La première de ces analyses me paraît la meilleure. Il s'était dégagé fort peu d'ammoniaque pendant la préparation; on s'était débarrassé de l'aniline en dissolvant dans l'alcool aiguisé de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, précipitant par l'eau, lavant avec un peu d'ammoniaque

# (443)

et filtrant. Les résultats de l'analyse I peuvent se représenter par la formule

C<sup>64</sup> H<sup>25</sup> Az<sup>7</sup>, 72.40

qui exige:

On pourrait donc considérer ce corps comme une combinaison de mellon anilique avec l'aniline elle-même,

$$C^{54} H^{25} Az^7 = C^{18} H^4 Az^4 + 3(C^{12} H^7 Az).$$

Il y aurait donc eu séparation de 2 atomes d'aniline, de 3 équivalents de mélaniline :

$$3(C^{26} H^{13} Az^{3}) = C^{78} H^{39} Az^{2}$$

$$2(C^{12} H^{7} Az) = C^{24} H^{14} Az^{2}$$

$$C^{54} H^{25} Az^{7}$$

J'ai cherché à vérifier la formule précédente en déterminant les pertes successives que la chaleur fait éprouver à la mélaniline

- II. A 170°, au bout d'une heure, la matière perd 29,09 Après une autre heure.......... 32,55

En poursuivant l'expérience, l'ammoniaque commença à se dégager, et la perte s'éleva de 35 à 37 pour 100. Donc la mélaniline, exposée à 170 degrés, perd environ 30 pour 100 d'aniline, et alors il se manifeste une seconde phase correspondante au dégagement de l'ammoniaque. Le calcul indique une perte de 29,38 pour 100.

Deux faits analogues viennent à l'appui de cette façon d'envisager la question. En distillant le sulfocyanure d'am-

mélange de sulfophénate et de cyanate alcalin. L'expérience n'a pu réussir, pas plus qu'en distillant un mélange de cyanure de potassium et de sulfophénate de baryte, je ne suis parvenu à obtenir le benzonitrile ou cyanure de phényle.

On voit donc que les propriétés de l'alcool phénique diffèrent de celles des alcools représentés par la formule générale

 $C^n H^{n+2} O^2$ 

On sait que l'un des meilleurs moyens de l'obtenir, consiste à soumettre l'acide salicylique à l'action de la chaleur en présence des alcalis. On sait, de plus, par les expériences de M. Strecker, qu'en désamidant, si l'on peut parler ainsi, le glycocolle, la sarcosine et la leucine, on obtient une série d'acides à 6 équivalents d'oxygène, et qui se trouvent, relativement aux divers alcools, dans le même rapport que l'acide salicylique au phénol. Il serait intéressant de savoir si l'on ne pourrait pas passer ainsi du glycocolle à la série méthylique, de la sarcosine à la série éthylique, et de la leucine à la série amylique.

ACTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE SUR DIVERS SELS D'ANILINE ET SUR QUELQUES ANILIDES.

On sait que les sels ammoniacaux, neutres et acides, soumis à des influences de déshydratation, donnent nais-sance aux composés suivants:

Amides, Nitriles, Acides amidés, Imides.

(Voyez le tableau ci-après.)

COI

ĽÉ

IMIDES. DES

Cyanique. .... H A2' H5Az, 2 (CO)

Sulfocyanique. H A:

ŗ

Benzimide.... H.

Succinimide...  $H_1^{12}H^5Az$ ,  $2(C^4H^2O^2)$ 

Phtalimide.... H<sup>2</sup> H<sup>3</sup>Az, 2 (C<sup>8</sup> H<sup>2</sup> O<sup>2</sup>)

Camphorimide. H<sup>12</sup>H<sup>5</sup>Az, 2 (C<sup>10</sup>H<sup>7</sup>O<sup>2</sup>)

Annales de Chimie et Page 449.

; ;. • •

On n'a qu'à examiner le tableau ci-joint, pour voir que les amides et les acides amidés forment des termes nombreux dans la série anilique. Les imides sont en minorité relativement aux précédents. Dans le groupe des nitriles, il manque l'anilonitrile, puisqu'on ne connaît pas de corps dérivant d'un sel neutre d'aniline par l'élimination de 4 équivalents d'eau; je tentai alors la déshydratation de l'oxalate d'aniline. On sait que la distillation, en lui enlevant 2 équivalents d'eau, le transforme en oxanilide. L'enlèvement des deux autres aurait donné naissance au correspondant du cyanogène ou à l'oxalonitrile. J'employai successivement une distillation rapide, la baryte anhydre, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique anhydre. Le résultat fut loin de répondre à mes espérances. L'oxalate d'aniline, distillé seul, se volatilise presque sans altération; il se produit seulement une quantité fort minime d'une huile odorante. Avec la baryte anhydre, il se dégage surtout de l'aniline; avec le chlorure de zinc et l'acide phosphorique, la masse se charbonne en même temps qu'il se développe du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone. Dans ce dernier cas, cependant, la matière huileuse est plus abondante, et il se fait un dépôt cristallin dans le col de la cornue. Je n'eus pas de peine alors à reconnaître, dans le liquide oléagineux, l'acide anilocyanique; l'odeur ne pouvait laisser de doute à ce sujet, et je n'en ai aucun moi-même à cet égard, bien que je ne puisse apporter la preuve décisive d'une analyse.

Les cristaux du col de la cornue ne sont autre chose que de la carbanilide mêlée à un peu d'oxanilide ayant échappé à la décomposition.

Il n'est pas difficile de voir comment l'acide anilocyanique dérive de l'oxanilide, puisqu'ils ne diffèrent que par 1 équivalent d'hydrogène:

 $C^{11} H^6 Az O^2 - H = C^{14} H^5 Az O^2$ .

Ann. de Chim. et de Phys., 3º série, T. XXVIII. (Avril 1850.) . 29

On peut admettre que cet hydrogène est employé à régénérer s atome d'aniline :

$$2(C^{14} H^6 Az O^2) = C^{14} H^5 Az O^2 + C^{12} H^7 Az + 2 CO.$$

Il y a donc une lacune dans la série anilique, qui n'existe pas dans la série ammoniacale.

En prenant le benzoate d'aniline, ou la benzanilide et le chlorure de zinc ou l'acide phosphorique, la masse se charbonne également.

Pourquoi donc, se dira-t-on, l'aniline qui reproduit si fidèlement les habitudes de l'ammoniaque, se refuse-t-elle à donner naissance aux nitriles correspondants?

Si l'on considère l'aniline comme une combinaison amidée, on trouve tout de suite la réponse à la question.

On a en effet, alors,

et les sels, par exemple l'oxalate, sont représentés par les formules

On voit facilement qu'en présence des agents de déshydratation, le dernier sel peut perdre 2 ou 4 équivalents d'eau; que le sel neutre peut perdre 2 équivalents d'eau pour former l'oxanilide: mais nous voyons aussi que le sel neutre ne peut perdre 4 équivalents d'eau sans détruire le terme phénique C<sup>12</sup> H<sup>5</sup>.

Il est probable que des considérations de cette nature serviront à rectifier les idées qu'on se fait généralement sur la constitution des bases organiques. Il est sans doute plus conforme à la vérité, de considérer l'aniline comme de l'ammoniaque dans laquelle une portion de l'hydrogène a été remplacée par du phényle. Enfin, je puis ajouter que je suis parvenu à remplacer l'hydrogène basique de l'ammoniaque et de l'aniline équivalent à équivalent, par les

radicaux élémentaires des divers alcools. On arrive ainsi à produire une série d'alcaloïdes nouveaux, dont la formation ne paraît pas susceptible d'une interprétation dissérente.

## NOTE SUR LES ACIDES THIONIQUES;

PAR MM. M. J. FORDOS ET A. GÉLIS.

Dans le numéro de février 1850 de ce Recueil, MM. Sobrero et Selmi ont publié les résultats de quelques expériences faites sur les produits de la décomposition des acides sulfhydrique et sulfureux au sein de l'eau.

Cette réaction avait été déjà étudiée successivement par MM. Wackenroder et Lenoir, et ces deux chimistes avaient trouvé comme produit l'acide pentathionique.

MM. Sobrero et Selmi se sont demandé si cet acide était le seul qui se produisit dans cette circonstance; ils ont cru intéressant d'expérimenter, bien que la réponse fût facile à donner sans recherches nouvelles, et ils ont trouvé, dans les liqueurs qu'ils ont examinées, indépendamment de l'acide pentathionique, l'acide tétrathionique, l'acide hyposulfureux et l'acide sulfurique.

Après avoir exposé ces résultats, ils ajoutent : « Il serait » très-important de déterminer dans quelles circonstances » il se forme l'un ou l'autre des acides mentionnés: certainement la différence des produits doit dépendre de la » proportion relative des deux gaz, et, en outre, de la » concentration du liquide dans lequel ils se décomposent, » et de la température. Nous n'avons aucune donnée positive à cet égard. »

Nous pensons que ces questions ne doivent plus être posées, dans l'état actuel de la science; car il suffit, pour les résoudre, de se rappeler l'une des propriétés les plus importantes de l'acide pentathionique et des pentathionates, que nous avons indiquée avec le plus grand soin dans notre quatrième Mémoire sur les acides du soufre, présenté à l'Académie des Sciences le 2 novembre 1847 (1).

Il résulte des faits publiés par nous, à cette époque, que l'acide pentathionique libre ou combiné est un corps excessivement altérable. Les acides de la série thionique sont d'autant moins stables, qu'ils contiennent plus de soufre, et l'acide pentathionique, étant le plus sulfuré des acides de la série, est aussi celui qui se décompose le plus facilement.

Une dissolution aqueuse d'acide pentathionique on d'un pentathionate quelconque, ne peut être conservée sans trouble; à peine obtenue, elle perd sa transparence, et bientôt il se forme un dépôt de soufre, qui peu à peu cristallise sur les parois du vase. Le premier produit de cette décomposition, qui peut être représentée par une formule simple,

 $S^5O^5$ ,  $MO = S^6O^5$ , MO + S,

est de l'acide tétrathionique; il était donc facile à MM. Sobrero et Selmi de prévoir à l'avance qu'ils trouveraient cet acide dans les résultats d'une réaction dont le produit initial est l'acide pentathionique.

Mais les décompositions ne s'arrêtent pas là: l'acide tétrathionique devient à son tour acide trithionique; et ce fait ne saurait être mis en doûte, car si, après avoir préparé une grande quantité de dissolution de pentathionate de baryte, on fractionne les liqueurs de manière à pouvoir les analyser plusieurs fois, à différentes époques, on remarque que les dépôts que l'alcool absolu forme dans ces liqueurs absorbent des quantités de chlore d'autant plus faibles, que l'on s'éloigne davantage du moment de leur préparation; et si l'on compare le nombre d'équivalents représentés par le poids du chlore absorbé, au nombre d'équivalents de sulfate de baryte fournis par le produit de la

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 3º série, tome XXI.

calcination d'une mème quantité de sel, on reconnait, comme nous l'avons dit ailleurs, que, dans les premiers jours, les cristaux que l'on obtient absorbent de 8 à 9 équivalents de chlore; que, plus tard, les cristaux obtenus n'en absorbent plus que 7 équivalents; et qu'enfin, à partir de ce point, la liqueur, qui jusqu'à ce moment avait toujours précipité en jaune par l'azotate mercureux, commence à donner, avec ce réactif, des précipités de plus en plus noirâtres, jusqu'au moment où elle ne contient plus que du trithionate de baryte, qui précipite en noir l'azotate mercureux, et dont chaque équivalent n'absorbe plus que 4 équivalents de chlore.

Les différents acides thioniques étant tous transformés en acide sulfurique par le chlore, absorbent, en esset, des quantités très-dissérentes de ce corps, comme l'indiquent les équations suivantes:

$$S^5O^5 + Cl^{10} + 10 (HO) = 5 (SO^3) + 10 (HCl),$$
  
 $S^4O^5 + Cl^7 + 7 (HO) = 4 (SO^3) + 7 (HCl),$   
 $S^3O^5 + Cl^4 + 4 (HO) = 3 (SO^3) + 4 (HCl).$ 

Il est donc évident que l'acide (S³O³) se rencontre, comme l'acide (S¹O⁵), dans les produits de la décomposition de l'acide pentathionique, et, par conséquent, dans les produits de la réaction des acides sulfureux et sulfhydrique au sein de l'eau; et si MM. Sobrero et Selmi n'ont pu constater la présence de cet acide, cela tient uniquement à ce qu'ils ont toujours opéré sur des produits récemment préparés.

Quant à l'acide sulfurique et à l'acide hyposulfureux, leur formation est tout aussi facile à expliquer. Tous les acides de la série thionique peuvent éprouver, indépendamment des altérations que nous venons d'indiquer, une décomposition ultime dont les produits sont l'acide sulfurique, l'acide sulfureux et le soufre en quantité variable suivant l'acide. L'acide sulfurique trouvé provient de cette

décomposition ultime qui s'exerce toujours sur une petite partie des produits.

L'acide sulfureux provenant de la même cause se transforme en sulfite au moment de la saturation des liqueurs, et ce sulfite devient à son tour hyposulfite, en se combinant au soufre, qui existe toujours en grand excès dans ces liqueurs.

Nous avons cru utile de donner ces éclaircissements pour empêcher, autant qu'il est en nous, la confusion de se glisser, par suite de résultats mal interprétés, dans une question qui a besoin d'être étudiée saus précipitation.

Nous profiterons de l'occasion qui nous est offerte, pour indiquer, en terminant, quelques réactions des acides thioniques qui se rapportent, jusqu'à un certain point, aux altérations qui précèdent. Nous voulons parler de l'action des alcalis et de la potasse, en particulier, sur les acides du soufre à 5 équivalents d'oxygène.

Ces acides semblent partager avec un grand nombre de corps altérables, tels que l'eau oxygénée et les polysulfures d'hydrogène, la propriété remarquable, indiquée par M. Thenard, d'acquérir de la stabilité en présence des acides. Ainsi, lorsqu'on traite par l'eau les chlorures de soufre, qui donnent naissance, en présence de ce liquide, à l'acide pentathionique et à du soufre, on remarque que les décompositions de cet acide et de ses produits marchent avec bien moins de rapidité, si, au lieu d'employer de l'eau pure, on prend la précaution de saturer d'abord cette eau d'acide sulfureux, ou de l'aciduler fortement avec l'acide chlorhydrique, ce qui ne change rien aux réactions. Les alcalis en dissolutions étendues, au contraire, décomposent facilement ces acides, à l'exception de l'acide dithionique de MM. Gay-Lussac et Welter.

Mais un fait remarquable et qu'il était difficile de prévoir à priori, c'est qu'on ne retrouve jamais l'acide sulfurique parmi les produits de ces décompositions.

Si l'on a employé l'acide pentathionique et de la potasse, l'acide est transformé tout entier en hyposulfite de potasse, par un simple changement moléculaire :

$$2(S^{1}O^{1}KO) + 3(KO) = 5(S^{1}O^{2}, KO).$$

Si l'on a opéré sur un tétrathionate, l'hyposulfite de potasse obtenu est mêlé de sulfite de potasse dans la proportion de 3 équivalents du premier pour 2 du second:

$$2(S^{1}O^{2}, KO) + 3(KO) = 2(SO^{2}, KO) + 3(S^{2}O^{2}, KO).$$

Si c'est le sel de M. Langlois qui a servi à l'expérience, la quantité de sulfite est plus forte. La réaction donne 4 équivalents de sulfite pour un seul équivalent d'hyposulfite:

$$2(S^3O^5, KO) + 3(KO) = 4(SO^2, KO) + S^2O^2KO$$
.

Dans ces trois réactions, les quantités de potasse réagissantes sont les mêmes. Mais le trithionate se décompose plus difficilement que les deux autres et exige une ébullition plus prolongée.

Le dithionate n'est pas dédoublé par la potasse en dissolution.

Tous ces dédoublements sont très-remarquables et diffèrent complétement de ceux que les mêmes acides éprouvent spontanément ou par l'action de la chaleur. Voici, du reste, par quel moyen analytique nous avons pu constater les résultats qui précèdent.

Dans tous les cas, nous avons opéré sur des sels de baryte récemment préparés et analysés par le chlore quelques instants avant l'expérience. Sans cette précaution, on risquerait de soumettre à la réaction des produits altérés, et, dans ce cas, on pourrait obtenir, comme cela est arrivé à M. Kelssner, des sulfures et des sulfates.

On traitait dans chaque expérience ogr, 1 de sel par 4 ou 5 grammes de potasse hydratée, dissoute dans 50 grammes d'eau.

Après avoir maintenu pendant quelque temps ce mé-

lange à l'ébullition, on ajoutait à la liqueur bien refroidie de l'acétate de zinc en quantité suffisante pour saturer toute la potasse.

Dans quelques expériences, on a même employé directement à la saturation de l'acide chlorhydrique ou acétique; mais, dans ce cas, on évitait avec le plus grand soin d'employer un excès d'acide.

La liqueur ainsi saturée était traitée par une dissolution titrée d'iode; puis on redissolvait l'oxyde de zinc par l'acide chlorhydrique dilué.

Dans le cas où la liqueur ne contenait pas de sulfite, il ne se formait pas de dépôt, et le poids de l'iode absorbé indiquait la quantité d'hyposulfite qui s'était formée.

Lorsque la liqueur contenait un sulfite, après l'absorption de l'iode et l'addition d'acide chlorhydrique, on ajoutait quelques gouttes d'un sel de baryte, on recueillait le précipité de sulfate de baryte, dont le poids indiquait celui du sulfite, et, en retranchant du poids total de l'iode absorbé la quantité d'iode exigée par l'acide sulfureux trouvé, la différence indiquait facilement l'acide hyposulfureux contenu dans le mélange.

Dans toutes nos expériences, les liqueurs alcalines traitées par un acide restaient transparentes avant l'absorption de l'iode, bien qu'elles continssent un sel de baryte en dissolution.

L'expérience est prompte et facile à exécuter; cependant le traitement par l'iode doit être fait avec lenteur lorsque la liqueur a été saturée par l'acétate de zinc, parce que le sulfite de zinc qui se forme dans ce cas est très-peu soluble, et se précipite au fond du vase, sous forme de cristaux grenus que l'iode n'attaque que difficilement. C'est ce qui nous a fait employer quelquefois directement l'acide; mais alors il faut bien refroidir les liqueurs avant la saturation, pour éviter de perdre de l'acide sulfureux.

Les résultats contenus dans cette Note, sur l'action des

alcalis sur les acides thioniques, expliquent deux faits qui auraient pu sembler contradictoires: on comprendra facilement maintenant comment les chlorures de soufre, qui ne donnent jamais, lorsqu'on les traite par l'eau, que des acides à 5 équivalents d'oxygène, fournissent, au contraire, des sels à acides de la série sulfurique, lorsqu'on les traite par des dissolutions alcalines.

# RECHERCHES SUR UNE NOUVELLE PROPRIÉTÉ DES GAZ;

PAR M. TH. GRAHAM,

Professeur de Chimie au collége de l'Université à Londres.

#### TRADUIT PAR M. SAINT-EVRE.

Toutes les expériences faites pour apprécier la vitesse avec laquelle les différents gaz se précipitent dans un espace vide, ou passent, sous une pression quelconque, à travers un orifice en mince paroi, conduisent à la loi physique suivante : la durée du passage de volumes égaux est proportionnelle aux racines carrées de la densité des divers gaz. Cette loi est également vraie pour l'effusion d'un gaz, comme pour sa diffusion dans une atmosphère formée d'un autre gaz. Dans ces deux cas, le résultat n'est autre chose qu'une conséquence de la pesanteur spécifique.

La vitesse avec laquelle des gaz différents traversent un tube dépend nécessairement, et à un haut degré, de leur loi d'effusion, lorsque le tube est court, et que son ouverture se rapproche d'un orifice en mince paroi. Mais si l'on augmente progressivement la longueur du tube, en maintenant constant le diamètre de l'ouverture, la résistance s'accroît, la vitesse de passage se ralentit et finit, pour des gaz dissérents, par s'écarter rapidement de la vitesse d'essusion.

Cependant la vitesse des gaz différents paraît à la fin se trouver dans un certain rapport avec la longueur du tube et la résistance à l'écoulement; et ce rapport reste le même pour des longueurs et des résistances plus considérables. Une fois ce rapport atteint, le passage de tous les gaz se ralentit proportionnellement aux accroissements de longueur du tube, ou, en d'autres termes, à la résistance à l'écoulement.

Comme les volumes de gaz écoulés au travers d'un tube me paraissent dépendre d'une propriété nouvelle et particulière, j'ai donné à cette dernière le nom de transpirabilité. Elle ne me paraît point modifiée par la matière même du tube, car je l'ai trouvée la même pour des tubes capillaires faits en verre, en cuivre ou en stuc poreux. J'ajoute que ces expériences conduisent à des résultats d'une constance et d'une netteté remarquables. Les recherches de M. Poiseuille sur le passage des liquides à travers des tubes capillaires présentent également un degré de constance et de précision pleinement confirmé par les expériences de M. Regnault.

L'un des résultats les plus généraux et les plus simples que je puisse présenter est celui-ci : la vitesse de transpirabilité de l'hydrogène est exactement le double de celle de l'azote. On se rappellera que le rapport des densités de ces gaz est moins simple, puisqu'il est représenté par 1:14. La transpirabilité de l'oxyde de carbone, de même que sa pesanteur spécifique, paraît identique à celle de l'azote.

Entre l'azote et l'oxygène, la transpirabilité est en raison inverse des densités de ces deux gaz, c'est-à-dire:: 14:16. En des temps égaux, ce ne sont pas des volumes égaux, mais des poids égaux qui traversent. Des mélanges d'oxygène et d'azote ont une transpirabilité moyenne, et on trouve que la durée du passage de l'air, comparée à celle de l'oxygène, est aussi proportionnelle à sa densité.

Le rapport entre l'azote et l'oxygène est aussi précis que

celui qui existe entre l'azote et l'hydrogène. Les densités calculées d'après les poids atomiques étant 1 pour l'oxygène, 0,901 pour l'air, et 0,875 pour l'azote; les temps observés, c'est-à-dire la durée du passage de volumes égaux, sont représentés par les nombres : 1 pour l'oxygène, 0,897 à 0,901 pour l'air, et 0,868 à 0,8708 pour l'azote.

Ces dissérences sont du même ordre que celles qui existent dans les déterminations de densité. Les écarts se produisent en sens inverse, la dissérence dans les temps de passage étant au-dessus au lieu d'être au-dessous du temps calculé.

Les questions qui réclament l'examen le plus attentif sont les suivantes:

- 1°. Détermination de la résistance et des dimensions de l'orifice capillaire, qui donne une transpirabilité normale; détermination des propriétés utiles des tubes capillaires.
- 2°. Nouvelles déterminations de la transpirabilité des divers gaz et vapeurs.
- 3°. Influence sur la transpirabilité des variations de densité et de force élastique déterminées par les variations de pression.
  - 4°. Influence de la température

# I. — Des tubes capillaires.

La transpirabilité paraît devenir normale dans un temps plus court pour certains gaz que pour d'autres. Le tableau suivant donne les temps de passage de volumes égaux de plusieurs gaz passant au travers d'un tube capillaire, d'abord de 22 pieds de longueur, et réduit ensuite à un peu moins de 20 pieds. Ce tableau contient deux séries d'expériences. La première se compose des temps de passage d'un volume constant de gaz renfermés dans un vase sphérique sur l'eau, et évacués par un vide soutenu. En dessus et en dessous, ce vase était terminé par des tubes de verre qui lui formaient en quelque sorte des axes creux. Le volume expulsé était représenté par la portion du volume du vase comprise entre deux marques faites sur les deux tubes su-

périeur et inférieur, et était égal à 56<sup>po c</sup>,5. La seconde série est composée des expériences faites sur l'acide carbonique comparativement à l'air. On faisait passer le gaz dans un récipient fixé sur le plateau de la machine pneumatique. On faisait d'abord le vide à 28<sup>po</sup>,5, et on terminait à 23,5. Il était nécessaire de mesurer le volume de gaz après son passage, et non pas avant, pour éviter l'erreur occasionnée parsa dissolution dans l'eau. Tous les gaz étaient desséchés sur de l'amiante humectée d'acide sulfurique avant de traverser le tube capillaire.

Capillaire H long de 237<sup>p</sup>,875 et de <sup>1</sup>/<sub>45</sub> de pouce de diamètre.

	1	2	MOYENNE.	AIR = I	oxyg.=1	
Gaz	" 1146" 1032 509	" 1147" 1032 510	" 1146,5 1032,0 509,5	1,0000	0,9001 0,4443	Barom. 29,696 Tempér. 69º F.
boné	631 994 798 668	630 995 799 668	630,5 994,5 798,5 668,0	o,8366	0,5499 0,8674 0,7529	Barom. 29,602 Tempér. 69° F.

Temps de passage de volumes égaux par des capillaires de différentes longueurs.

LONGUEUR DU TUBE.	oxygène.	AIR.	oxype de carbone.	ACIDE carbonique	HYDROGÈNE proto- carboné.	HYDROGÈNE.
$237^{p},875 = 1,0000$ $0,8539$ $0,6521$ $0,4513$ $0,3195$ $0,2149$ $0,1234$ $18p,125 = 0,0762$	1 1 1 1 1 1	0,9001 0,8983 0,9009 0,9013 0,9131 0,9131	0,8674 0,8681 0,8743 0,8793 0,8799 0,8790 0,8879	0,7529 0,7585 0,7900 0,8501 0,8849 0,8802	0,5499 0,5506 0,5636 0,5826 0,6049 0,5860 0,5948	0,4443 0,4422 0,4434 0,4424 0,4041 0,3842 0,3924 0,3879

On peut remarquer que les temps de passage pour l'air et l'hydrogène conservent une complète uniformité pour des longueurs du capillaire comprises entre 1 et 0,4513. Pour l'acide carbonique, la variation est plus grande, elle est de 0,8674 à 0,8743. La longueur diminuant l'influence de l'effusion devient manifeste, et particulièrement dans le cas de l'acide carbonique. Les temps nécessaires pour l'effusion de volumes égaux sont : pour l'oxygène 1, l'air 0,9507, l'oxyde de carbone 0,9356, l'acide carbonique 1,1760, l'hydrogène protocarboné 0,7071, l'hydrogène 0,2502.

L'acide carbonique en particulier, dont l'ession présente une si grande dissérence avec la transpirabilité, paraît exiger une résistance bien plus grande pour arriver à l'uniformité.

Examinons maintenant les effets de l'accroissement de la résistance à l'écoulement sur la transpirabilité.

On prit un tube thermométrique K, du plus fin calibre, tel que 52<sup>po</sup>,5 renfermaient seulement 13<sup>grains</sup>,5 de mercure. Le calibre n'était pas tout à fait uniforme; il était légèrement aplati. A la pression d'une atmosphère, 1 pouce cube d'air mit 151",3 pour passer dans le vide à travers ce capillaire. La résistance était, par conséquent, dix fois plus grande que dans le premier capillaire H, au moment de sa plus grande longueur de 22 pieds.

On fit passer au travers de ce tube de l'air et d'autres gaz dans un récipient fixé au plateau de la machine, et jaugeant 71 po c,08, jusqu'à ce que le baromètre fût descendu de 28,5 à 25 po,5.

- 1°. Pour l'air, les temps observés furent, dans trois expériences, 1075, 1073 et 1074"; pour l'oxygène, 1192 et 1192, le thermomètre accusant 56 degrés Fahrenheit, et le baromètre 30°, 162, ce qui donne 0,9010 pour l'air rapporté à l'oxygène comme unité.
- 2°. Pour l'hydrogène, il fallut 552 et 550", l'air ayant exigé 1081, 1079, 1082 et 1080". La température était de

57 degrés, et le baromètre accusait 29<sup>po</sup>,918. En divisant la moyenne 551 de l'hydrogène par celle de l'air 1080,5, on a 0,5099 pour l'hydrogène, l'air étant pris pour unité. Pour rapporter l'hydrogène à l'oxygène pris pour unité, il faut multiplier 0,5099 par 0,9010, ce qui donne 0,4593. Ce nombre s'écarte beaucoup du nombre théorique 0,4375; mais je trouvai que cet écart était dû au mélange de l'air de l'eau. Dans une série d'expériences faites avec de l'hydrogène mêlé à 1, 2, 4, 25, 50 et 75 centièmes d'oxygène, le tube capillaire fournit les résultats suivants: 0,4901, 0,5055, 0,5335, 0,7750, 0,9061, 0,9718. Plus tard, en m'arrangeant de manière à ne pas faire traverser l'eau à l'hydrogène, je pus retrouver le nombre théorique.

3°. L'acide carbonique mit 1051 et 1051", tandis que l'air passait en 1090 et 1089" à une température de 58 degrés Fahrenheit et une pression de 29,866, ce qui donne pour l'acide carbonique 0,9646, l'air étant pris pour unité, et 0,8690 en le rapportant à l'oxygène; je réduisis alors à 39<sup>po</sup>,375 la longueur du capillaire, et j'obtins les résultats suivants:

Acide carbonique, 661 et 659"; température, 58 degrés Fahrenheit; baromètre, 30,024; l'oxygène mit 900 et 903". La moyenne est de 0,7321, nombre bien inférieur à 0,75, et venant me confirmer dans l'idée que la résistance du capillaire n'était pas assez grande pour vaincre la force d'effusion du gaz. On peut remarquer, en passant, que le nouveau nombre se rapproche de 0,7272, qui est égal à  $\frac{16}{22}$ , ou, en d'autres termes, au rapport inverse des densités.

D'autres expériences donnèrent les nombres 659 et 659 pour l'acide carbonique, ceux de l'oxygène étant 900 et 902 à 68 degrés Fahrenheit, et 30<sup>po</sup>,052 de pression, ce qui conduit au nombre 0,7303 pour la transpirabilité de l'acide carbonique.

En réduisant à 26<sup>po</sup>, 25 la longueur du capillaire, on ob-

tient 567" pour l'air, avec une pression représentée par 28po,5 et 23,5.

- 1°. L'air exigea 946 et 945", l'oxygène 1053, ce qui correspond à 0,8979 pour l'air à une température de 57 degrés et une pression de 30,096.
- 2°. Pour l'acide carbonique, il fallut 773 et 773", l'air exigeant 942 et 943", à 57 degrés Fahrenheit et à une pression de 29<sup>po</sup>,982, ce qui donne 0,8202 pour la transpirabilité de l'acide carbonique rapportée à l'air, et 0,7361 si on la rapporte à l'oxygène.

Je réduisis alors à 13<sup>po</sup>,125 la longueur du capillaire. Le baromètre baissa alors de 28,5 à 25<sup>po</sup>,5 en 284", et de 28,5 à 23,5 en 472" à 56 degrés Fahrenheit, et à une pression de 29<sup>po</sup>,758.

Afin d'opérer sur un plus grand volume de gaz, j'employai un récipient qui jaugeait 201<sup>po c</sup>,78; le baromètre continua à baisser de 28,5 à 23<sup>po</sup>,5.

Pour l'air, il fallut 1348 et 1353"; pour l'oxygène, 1498 et 1499", à 58 degrés et à la pression de 29,628. La moyenne est de 0,9013 pour la transpirabilité de l'air.

On a donc:

Air	809"	` 809"	»
Hydrogène	399	400	398″
Oxyde de carbone	780	779	<b>»</b>
Acide carbonique	<b>658</b>	657	*

La température était de 59 degrés et la pression de 29,450 à 29,422.

Ce qui conduit aux nombres:

•	Air = 1.	Oxygène $= 1$ .
Oxyde de carbone	0,9635	0,8671
Hydrogène	0,4932	0,4438
Acide carbonique	0,8127	0,7314

Les nombres de la seconde colonne sont obtenus en multipliant ceux de la première par 0,9, qui représente la transpirabilité de l'air, celle de l'oxygène étant prise pour unité. Il est à remarquer que l'àcide carbonique présente une constance extraordinaire pour toutes les longueurs du capillaire; que l'hydrogène se rapproche de 0,4375 autant que les mélanges accidentels dus à l'air de l'eau peuvent le permettre; et, qu'enfin, le nombre correspondant à l'acide carbonique ne diffère pas beaucoup de 0,7272.

Une seconde série d'expériences fournit 0,9003 pour l'air, 0,8656 pour l'oxyde de carbone, et 0,7336 pour l'acide carbonique. En réduisant la longueur du capillaire à 8<sup>po</sup>,75, le baromètre baissa de 28,5 à 23,5, et l'on obtint les résultats suivants:

Air	933"	933"	'n
Oxygène	1036	1036	1037"
Oxyde de carbone	897	897	ď

La température variait de 59 à 60 degrés, et la pression de 29,1 à 29,134.

# Ce qui donne:

Air	• • • • •	e	o,8	
Air	<b>450</b>	9 <sup>20</sup> " 451 762	Températur Pression	e 58° 29,346

Hydrogène	0,4398
Acide carbonique	0,7459

Air	902"	903"	Temnérature	/ <b>8</b> 0
Air	442	444	Pression	20 33/
Acide carbonique	742	742 J	11039011	29,554

Ce qui donne, en rapportant à l'oxygène:

Hydrogène	0,4419
Acide carbonique	0,7403

Une autre série d'expériences donne, pour l'acide carbonique, 0,7432, à 43 degrés et à la pression de 29,62. Le nombre de l'acide carbonique commence donc à s'élever, comme si le capillaire était trop court et la résistance insuffisante pour neutraliser les effets de l'effusion.

En réduisant la longueur du capillaire à 6<sup>po</sup>,4375, on obtint: pour l'air, 670 et 670"; pour l'oxygène, 746 et 745"; pour l'hydrogène, 322 et 322"; pour l'acide carbonique, 563 et 562", à 61 degrés et à la pression de 29,826.

### Ce qui donne:

Oxygène	Ţ
Air	0,8987
Hydrogène	0,4319
Acide carbonique	0,7545

En raccourcissant encore le capillaire, les écarts s'augmentaient davantage, ainsi que le montre le tableau suivant:

LONGUEUR DU CAPILLAIRE.	oxygène.	AIR.	HYDROGÈNE.	AC. CARBON.
4,3125	1	0,8985	0,4250	0,7770
3,25	1	0,9035	0,4176	0,8059
2,1875	1	0,9121	0,3969	0,8446
1,125	1	0,9199	0,3876	0,9379

En discutant les résultats obtenus, on peut mentionner ici ceux que fournit un autre capillaire M, de 52<sup>po</sup>,5 de longueur, mais dont le calibre était cylindrique et non pas aplati comme celui de K.

Pour l'air, on trouva 0,8997; pour l'acide carbonique, 0,7247. Une autre série d'expériences a donné, pour ce dernier, 0,7275, et pour l'hydrogène, 0,4355.

Air	09" 1109"	Température	67°,5
Oxyg. de carbone 10	70 1070	Pression	29,808
Ann. de Chim. et de Phys	3° série, т. XX	VIII. (Avril 1850.)	<b>3o</b>

Ce qui donne, pou	r l'oxyde de	e carbone, 0,8683.	ı
-------------------	--------------	--------------------	---

Transpirabilité de l'azote ...... 0,8708.

Transpirabilité de l'hydrogène..... 0,4392.

Transpirabilité du gaz oléfiant ...... 0,5265.

Pour ce dernier gaz, la transpirabilité obtenue dans le capillaire H était 0,5186.

Transpirabilité de l'hydrogène protocarboné. 0,5504 Le capillaire E avait fourni le nombre 0,5515.

Le capillaire E m'avait donné un résultat analogue tendant à établir la même transpirabilité pour l'acide carbonique, l'azote et son oxyde.

En réduisant le capillaire M à la longueur de 50<sup>po</sup>,5, l'abaissement du baromètre restant le même, on obtint les nombres suivants:

Résultats qui s'accordent avec l'identité de pesanteur spécifique que possèdent ces deux gaz.

Afin d'avoir des capillaires de grande résistance, je procédai ainsi qu'il suit. Je choisis un tube thermométrique aussi cylindrique que possible, d'environ 8 pouces de longueur. On le fond ensuite à la lampe, de manière à ne plus lui laisser qu'une longueur de 1 pouce environ; ce qui peut se faire sans boucher le cylindre intérieur : on l'étire alors brusquement, de manière à lui donner dix ou douze fois sa longueur. On obtient ainsi un capillaire d'une extrême minceur; on le partage alors en fragments de 4<sup>po</sup>,5 de longueur, et l'on en scelle les bouts ouverts à la lampe. On en prit une trentaine, qui furent placés dans un tube enveloppant, de façon que leurs extrémités dépassassent celles du tube; on les scella ensuite avec un mastic de cire, puis on ouvrit les extrémités fermées du faisceau capillaire ainsi obtenu. Chaque extrémité du tube était unie à un cylindre métallique de même diamètre, au moyen d'un tube de caoutchouc volcanique. L'une des extrémités communiquait au récipient ou à l'air libre, l'autre au vase qui renfermait les gaz.

Au lieu de faire passer les gaz au travers des capillaires dans le vide, on les comprimait dans un fort réservoir en métal, muni d'un baromètre de 70 pouces de longueur, avec le vide au-dessus du mercure. Le gaz sortant des capillaires arrivait à l'air libre ou dans une atmosphère dont la pression était connue et constante, et l'on notait le temps que mettait le baromètre du réservoir à gaz à s'abaisser d'un nombre de pouces déterminé. La résistance du faisceau capillaire était ainsi environ quatre cents fois plus grande que celle des premiers tubes employés.

## Expériences faites avec le système P.

On introduisit dans le réservoir de l'oxygène sec, jusqu'à ce que la pression intérieure dépassât de 20 pouces la pression atmosphérique. Le gaz traversait les capillaires

pour s'échapper à l'air libre, et l'on notait le temps écoulé pour que le baromètre tombât de 20 pouces à 15, 10, 8, 6, 4 et 2 pouces.

I. - Oxygène.

PRESSION du baromètre.	1 .	2	3
20 pouces	,,,	o"	0″
15 pouces	241	240	241
10 pouces	352	353	<b>3</b> 52
8 pouces	202	202	200
6 pouces	<b>266</b>	266	<b>26</b> 5
4 pouces	3 <b>79</b> .	382	378
2 pouces	653	65o	647
De 20 à 2 pouces	2093	2093	2083

II. — Air comprimé.

BAROMÈTRE.	1	2
20 pouces,	0"	o"
15 pouces.,	217	217
10 pouces	316	316
8 pouces	181	181
6 pouces	23ე	238
4 pouces	400	400
2 pouces	524	524
De 20 à 2 pouces	1877	1877

La température et la pression communes à ces deux séries étaient 66 degrés et 30°, 144 à 30°, 112; le condenseur et le capillaire étaient maintenus dans un bain d'eau à une température constante. Pour un abaissement de pression de 20 à 10 pouces, on a donc le rapport de transpirabilité exprimé par les nombres 1 et 0,8988 pour l'oxygène et l'air; de 10 à 6 pouces, on trouve 1 et 0,8988; de 6 à

2 pouces, on a 1 et 0,8971; ensin, de 20 à 2 pouces, on trouve 1 et 0,8987.

III. — Acide carbonique.

BAROMÈTRE.	4	2
20 pouces	o"	•"
15 pouces	178	178
10 pouces	<b>2</b> 60	260
8 pouces	148	148
6 pouces	<b>!9</b> 5	195
4 pouces	278	279
2 pouces	475	474
De 20 à 2 pouces	1534	1534

### Ce qui donne:

De 20 à	10 <sup>po</sup>	0,7384
De 10 à	6	0,7345
De 6 à	2	0,7311
De 20 à	2	0,7346

On peut remarquer combien ces nombres se rapprocheut de 0,7272, rapport inverse des densités.

Une seconde expérience fournit les nombres 0,7344, 0,7388, 0,7294, en se plaçant dans les mêmes conditions.

L'hydrogène fut préparé avec du zinc exempt d'arsenic, lavé avec une solution de soude chargée d'oxyde de plomb, et séché sur de l'amiante humectée d'acide sulfurique. La température était 67 degrés, et la pression de 29<sup>ro</sup>,506.

	AIR.		Hydrogène.	
BAROMÈTRE.	1	2	1	2
20 pouces	0"	o"	o"	o"
15 pouces	221	221	107	107
10 pouces	328	328	158	159
8 pouces	188	185	92	91
6 pouces	251	251	121	121
4 pouces	422	423	176	178
2 pouces	579	<b>58</b> 0	310	308
De 20 à 2 pouces.	1989	1988	964	964 .

### On a donc:

	AIR = I	oxyg. = 1
De 20 à 10 pouc,	o,4845	0,4352
10 à 6	o,4866	0,4371
6 à 2	o,4859	0,4364
20 à 2	o,4867	0,4371

Ces nombres varient peu avec les diverses pressions employées, et coïncident presque avec le résultat théorique 0,4375, qui est la moitié du nombre correspondant à l'azote, et les ; de celui de l'oxygène.

### Hydrogène et oxygène. Température, 67°; pression, de 29,420 à 29,458.

	HYDROGÈNE.		OXYGÉNE.		
BAROMÈTRE.	1	2	1	2	
20 pouces	o"	o"	o" 242	o" 246	
10 pouces	158	158	263 208	<b>260</b>	
8 pouces	91 120	90 120	274	208 274	
4 pouces	174 298	175 299	396 687	398 697	
De 20 à 2 pouces.	948	949	2170	2173	

# On a donc, pour l'hydrogène,

De	20 à	10 <sup>po</sup>	o,438o
De	10 à	6	0,4367
De	6 à	2	0,4363

#### Oxyde de carbone.

BAROMÈTRE.	1	2
20 pouces	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	0"
15 pouces	213	213
10 pouces	315	315
8 pouces	181	181
6 pouces	241	241
4 pouces	346	346
De 20 à 2 pouces	1296	1296

# Ce qui conduit aux résultats suivants :

De 20 à	10 <sup>po</sup>	0,8727
De 10 à	6	0,8755
De 6 à	4	0,8715
De 20 à	4	0,8737

La transpirabilité de l'oxyde de carbone paraît donc coïncider avec le rapport de densité 0,8750. Pour ce gaz et pour l'azote, elle est le double de celle de l'hydrogène.

Il paraît donc démontré que les résultats les plus constants de tous sont ceux qui ont été obtenus par le faisceau de capillaires; aussi peut-on maintenant établir les nombres suivants:

#### Transpirabilité.

. Oxygène	t
Air	0,9010
Azote et oxyde de carbone	0,8750
Hydrogène	0,4375
Acide carbonique	0,7272

Transpirabilité de divers gaz et vapeurs.

Hydrogène protocarboné. — Les anciennes expériences faites avec les capillaires E et H, longs de 20 pieds, m'ont donné le nombre constant 0,5515 pour la transpirabilité de ce gaz; avec le capillaire M, long de 52<sup>po</sup>,5 et communiquant au vide, j'obtins le nombre 0,5504. En employant la pression, je fus conduit aux résultats suivants. La température était de 64 degrés, et la pression de 30,050 à 30,074.

Capillaire M communiquant à l'air libre et long de 52po,5.

	AIR = I	OXYGÈNE = I
De 20 à 10 pouces. 10 à 6 pouces. 6 à 4 pouces. 4 à 2 pouces. 2 à 1 pouce. De 10 à 1 pouce.	o,6304 o,6254 o,6269 o,6335 o,6349 o,6321	0,5495 0,5490 0,5515 0,5525 0,5607 0,5541

La moyenne de ces expériences, en ne tenant pas compte des deux observations extrêmes, est de 0,5510. D'autres expériences m'ont donné les nombres 0,5583, 0,5497, 0,5441, 0,5523, 0,5549.

En tout cas, le nombre obtenu se rapproche beaucoup de 0,5536, qui est les 14/2 du rapport correspondant à l'azote.

## Gaz oléfiant.

Il y a un intéret particulier à observer que ce gaz a la même densité théorique que l'azote et l'oxyde de carbone, et que cependant sa transpirabilité est tout à fait dissérente. On le prépara en étendant de 28 volumes d'eau 54 volumes d'acide sulfurique, et refroidissant le mélange : on y ajouta 24 volumes d'alcool. Le gaz traversait cinq flacons-laveurs chargés, le premier de potasse, le deuxième d'eau, le troisième d'acide sulfurique, le quatrième de potasse; et le cinquième d'acide sulfurique.

Les anciennes expériences avec le capillaire H me donnaient 0,5186 pour la transpirabilité; j'obtins ensuite 0,5241 avec le capillaire K, de 8<sup>po</sup>,75 de longueur, puis 0,5265 avec le capillaire M. Le gaz, dans toutes ces expériences, passait à la pression atmosphérique dans un vide presque absolu. Mais ce fut en employant la compression, le récipient de 72 pouces cubes et le capillaire M, de 50<sup>po</sup>,5, communiquant à l'air libre, que j'obtins les résultats les plus complets; ils sont renfermés dans le tableau suivant:

	AIR = I	OXYGÈNE = 1
De 20 à 10 pouces. 10 à 6 pouces. 6 à 4 pouces. 4 à 2 pouces. 2 à 1 pouce.	o,583o o,5709 o,5667 o,5679 o,5656	0,5212 0,5103 0,5066 0,5083 0,5081

En opérant de la même manière sur l'air, on obtint pour lui les nombres suivants:

De	20	à	10 <sup>po</sup>	0,8941
De	10	à	6	0,8939
De	6	à	4	0,8941
De	4	à	<b>2</b>	0,8967
De	2	à	1	0,8967

Les variations dans les résultats obtenus correspondants aux divers degrés de pression, peuvent venir de la dissérence considérable entre l'essusion et la transpirabilité de ce gaz. Il fallait donc une résistance considérable pour annihiler l'influence de l'essusion. La plus faible valeur est de 0,5066, ce qui dissère peu de 0,5, qui représente, comme on sait, la moitié de la transpirabilité de l'oxygène.

Une seconde série d'expériences me fournit les résultats suivants:

·	AlR == 1	OXYGÈNE = I
De 20 à 10 pouces.	o,5855	0,5234
8 à 6 pouces.	0,5745	0,5136
6 à 4 pouces.	o,5 <b>6</b> 63	0,5062
4 à 2 pouces.	0,5642	0,5043
2 à 1 pouce	0,5647	0,5048
De 20 à 1 pouce	0,5669	0,5068

La plus faible valeur obtenue est encore 0,5043.

J'entrepris une troisième série d'expériences. Après avoir rempli le récipient sphérique de gaz oléfiant à la pression de l'atmosphère  $30^p,034$ , je le laissai s'échapper dans le vide de la machine maintenu par un épuisement continu. La pression allait ainsi en diminuant d'une manière progressive et qu'on pouvait apprécier au moyen d'un baromètre. La première colonne de la Table suivante représente la tension initiale du gaz :

	GAZ OLÉFIANT.		AIR.		
BAROMÈTRE.	1	2	1	2 .	
3o pouces	o"	o"		. "	
25 pouces	191	191	327	327	
20 pouces	276	276	48o	<b>48</b> 0	
18 pouces	152	152	267	267	
16 pouces	187	187	316	315	
14 pouces	242	242	432	<b>43</b> o	
12 pouces	318	319	5 <b>58</b>	55 <b>8</b>	
10 pouces	446	446	773	771	
De 20 à 10 pouc.	1347	1345	2346	2341	

#### Ce qui donne:

	AIR = 1	OXYGÈNE = 1
De 30 à 20 pouces	0,5791 0,5476	0,5212
16 à 14 pouces	0,5615	0,5054
14 à 12 pouces	0,5717 0,5777	0,5145 0,5199
30 à 10 pouces	0,5743	0,5169

De 30 à 14 pouces, les résultats se rapprochent des précédents. Mais, à 14 pouces, le coefficient s'élève. Il faut donc admettre une variation de 1,5 pour 100 qu'on ne peut expliquer, un écart qu'on n'a jamais vu se produire en opérant sur l'hydrogène, l'azote, l'hydrogène protocarboné, ou même l'acide carbonique.

### Ammoniaque.

Sa densité théorique est 8,5, celle de l'oxygène étant 16. Le gaz était desséché sur de la potasse fondue; il arrivait ensuite dans un flacon dont le bouchon était percé de

# Cyanogène.

Le gaz fut préparé avec du cyanure de mercure bien cristallisé et sec. Il passait, pour achever sa purification, sur de l'oxyde rouge de mercure et du chlorure de calcium. Il traversait le capillaire M, de 52<sup>po</sup>,5, à la pression atmosphérique, et passait dans le vide maintenu d'une manière continue, à une température de 60 degrés et une pression de 29,910 à 29,864. On obtint ainsi, relativement à l'air, les nombres 0,5631 et 0,5613, ou, en les rapportant à l'oxygène 0,5068 et 0,5052; la moyenne est de 0,5060.

On peut donc établir qu'il y a identité entre les coessicients du cyanogène et du gaz olésiant 0,5076, bien que les densités soient entre elles dans le rapport de 14 à 26, l'oxygène étant représenté par 16.

## Acide hydrocyanique.

On le desséchait sur une longue colonne de chlorure de calcium. L'acide étant liquide dans les circonstances ordinaires, on faisait passer dans les capillaires de l'air ou de l'hydrogène saturés par sa vapeur. Le gaz traversait une couche d'acide de 2 pouces de profondeur. Le flacon était plongé dans un bain-marie maintenu à une douce chaleur. La tension de la vapeur acide était de 18°,8 à 59 degrés. Le mélange de gaz et de vapeur avait la composition suivante:

	•		••
Air ou hydrogène	10,8	ou	36,48
Acide hydrocyanique	18,8		63,52
	29,6		100,00

Valeurs.

La vapeur passait à la pression atmosphérique dans le capillaire M, de 52<sup>po</sup>,5 de longueur, avec l'abaissement ordinaire du baromètre de 28,5 à 23,5. La température était de 59 degrés, et le baromètre extérieur marquait 29<sup>po</sup>,518 à 29<sup>po</sup>,644.

On obtint ainsi, pour le coefficient de transpirabilité de l'air saturé de vapeur cyanhydrique, le nombre 0,6390. On sait que la densité théorique de l'acide est 13,5, celle de l'oxygène étant 16. Avec l'hydrogène, dans les mêmes circonstances, on obtint le nombre 0,4579.

Des résultats antérieurs obtenus avec des mélanges gazeux, on peut déduire cette conséquence, que le coessicient de la vapeur prussique pure se trouve compris entre 0,4375 (celui de l'hydrogène) et 0,4579 résultant de l'expérience, mais se rapproche beaucoup plus du second que du premier.

L'acide prussique est formé de volumes égaux de cyanogène et d'hydrogène sans condensation. La transpirabilité de la combinaison est intermédiaire entre les transpirabilités de ses éléments.

## Acide sulfhydrique.

Le gaz était préparé avec l'air chlorhydrique et le sulfure d'antimoine lavé dans l'eau et séché sur du chlorure de calcium.

On employad'abord le capillaire M, de 8<sup>po</sup>, 5, avec l'abaissement barométrique ordinaire de 28,5 à 23,5, à une température de 62 degrés, et à la pression extérieure de 29,674 à 26,652. On obtint ainsi les résultat suivants:

Ce qui donne, pour l'acide hydrosulfurique, 0,691 et 0,685, et, dans le cas du mélange avec la vapeur de sulfure de carbone, 0,681. On a ainsi, en multipliant par 0,9, les nombres 0,6219 et 0,6165, dont la moyenne est de 0,6192.

En opérant à 60 degrés, à la pression extérieure de 29,860 à 29,858, on obtint, relativement à l'air, 0,6711 et

0,6746, et ensin, en multipliant par 0,9, on arrive au nombre 0,6071.

En employant le capillaire M, de 52<sup>po</sup>,5, et un tube de sureté à 59°,5 F., et à la pression de 29,550 à 29,292, on obtint les nombres suivants:

Pour l'air, il fallut 1134 et 1134"; pour l'acide sulfhydrique, 782 et 780". Pour l'acide sulfhydrique traversant une couche de 2°,5 de sulfure de carbone, et maintenu à 59°,5, il fallut 773, 771, 772". Ce qui donne, relativement à l'air, 0,6887, 0,6808, et, en multipliant par 0,9, 0,6198. On avait déjà obtenu 0,6192. La moyenne est 0,6195. Le mercure du baromètre de la machine était attaqué pendant ces expériences.

## Sulfure de carbone.

A 63 degrés, la tension de la vapeur était de 10°,462. On satura successivement de sa vapeur de l'air, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'acide carbonique à 63 degrés, et à la pression extérieure de 29,874 à 29,850. Le gaz traversait le capillaire K, de 8°,5 de longueur, et, pour se saturer, passait par un large tube en U rempli de coton humecté de sulfure de carbone.

Air seul	982"	981"
Air saturé de sulfure de carbone	837	838
Oxygène saturé de sulfure de carbone	895	896
Hydrogène saturé de sulfure de carbone	662	66 ı
Acide carbonique saturé de sulfure de carbone.	763	762

#### Ce qui donne:

	AIR = I	OXYGÈNE = 1
Oxygène	0,9124	0,8212
Air	0,8533	0,7679
Acide carbonique,	o, <b>776</b> 9	0,6992
Hydrogène	0,6739	0,6065

On peut en conclure, à coup sûr, que le coefficient du sulfure de carbone n'est pas inférieur à 0,6065. Il doit se rapprocher beaucoup de 0,6195, coefficient de l'hydrogène sulfuré, s'il n'est pas identique avec lui.

### Acide sulfureux.

On le prépara au moyen du cuivre et de l'acide sulfurique. Le gaz était lavé dans l'eau, et séché sur de la ponce sulfurique.

1°. Capillaire K, de 8°,75 de longueur: abaissement du baromètre, 28,85 à 23,5; température, 53 degrés; pression, de 29,964 à 29,942. On obtint ainsi 0,6610.

2°. Capillaire M, de 52°,5 de longueur : température, 60°,5; pression, 29,880 à 29,878. On trouva 0,6520.

Même tube: température, 58 degrés; pression de 29,880 à 29,886. On trouva 0,6479.

La moyenne des deux résultats donne 0,6500.

## Acide sulfurique.

On fit passer dans le vide de l'air et de l'oxygène saturés de vapeurs d'acide sulfurique, au travers du capillaire K, de 8<sup>po</sup>,75 de longueur. On fondit, dans un tube en U garni d'amiante, 2 onces d'acide sulfurique anhydre, et on laissa la masse se solidifier de nouveau avant d'y faire passer les gaz. On substitua des tubes de verre aux tubes métalliques, et on employa comme réservoir un vase sphéroïdal en verre épais, d'un volume de 6 pintes, et muni de trois ouvertures, deux latérales, la troisième placée au fond du récipient. L'une des deux premières communiquait avec le capillaire, l'autre avec la machine. On avait placé un tube chargé de carbonate de potasse entre la machine et le récipient, pour arrêter les vapeurs acides. La tubulure inférieure était en communication avec un baromètre qui donnait la tension de la vapeur dans le récipient. Le mercure dans le tube barométrique adhérait légèrement au verre, adhérence due, sans doute, à une action de la vapeur acide sur le métal.

Température, 72 à 74 degrés; pression, 30,076 à 30,028; abaissement du baromètre, 28,5 à 23,5.

Air	865"	863	W
Air saturé de vapeur			958"
Rapport à l'air		. 1,1	106
Coefficient de transpirabi	lité	. 0.00	203

La tension de la vapeur acide à 73 degrés était de 11<sup>po</sup>,50. Température, 67°,5; pression, 29,914 à 29,908; abaissement du baromètre de 28,5 à 24,5.

Air	694"	695"	692"
Oxygène saturé	786	782	n
Oxygène seul	774	•	<b>)</b>

On obtient ainsi, pour l'oxygène saturé de vapeur d'acide sulfurique anhydre à 67°,5, le coefficient 1,0130.

#### Chlore.

Il fallut prendre des précautions analogues, et laisser audessus du mercure, dans la colonne barométrique, une petite couche d'eau pour empêcher le métal d'être attaqué. L'appareil était muni d'un tube de sûreté, et le gaz se desséchait sur du chlorure de calcium.

Capillaire K, de 8<sup>po</sup>,75 de longueur; abaissement de température de 28,5 à 23,5; température, 70 à 71 degrés; baromètre, 30,222 à 30,208.

Air 865	<b>866</b> ″
Chlore 670	672
Rapport à l'air	0,7755
Coefficient du chlore	. 0,6978

Même capillaire: température, 72 à 74 degrés; pression, 30,248 à 30,218.

Air	858"	86o"	859"	866"	867"
Acide carbonique			<b>»</b>	ນ	w
Chlore	670 .	670	670	670	<b>3</b> )
Ann, de Chim, et de Ph	•				31

On remarque un petit accroissement dans la durée du passage de l'air, mais c'était après le passage du chlore; et je l'attribuerais volontiers à une élévation de température de 2 degrés dans l'intervalle.

On trouve ainsi:

	$Air = \iota.$	Oxygène $= 1$ .
Chlore	0,7732"	0,6959"
Acide carbonique	0,8282	0,7454

Capillaire M, de 52<sup>po</sup>,5 de longueur; abaissement du baromètre de 28,5 à 25,5; température, 58 degrés; pression, 29,742.

Malgré les précautions prises, le chlore finissait par attaquer le mercure; en sorte que la dernière observation manque un peu d'exactitude. La moyenne donne :

Air = 1. Oxygène = 1. Chlore . . . . . . . . . . 
$$0,7404''$$
  $0,6664''$ 

La transpirabilité du chlore est donc environ les  $\frac{2}{3}$  de celle de l'oxygène: or le chlore traverse un tube avec  $i \cdot \frac{1}{2}$  fois la vitesse de l'oxygène.

## Brome et acide chlorhydrique.

Capillaire K, de 8<sup>po</sup>, 75 de longueur; abaissement du baromètre, 28,5 à 23,5. L'appareil avait toujours un tube de sûreté, et l'on desséchait les gaz sur du chlorure de calcium.

À 75 degrés, la tension de la vapeur de brome était de 9<sup>po</sup>, 19.

#### On trouve ainsi:

	Air = 1.	Oxygène=1.
Acide chlorhydrique	0,8181"	0,7363"
9,2 vol. de brome et 21 vol. d'air	1,0496	0,9446
9,2 vol. de brome et 21 vol. d'hydrogène.	0,8973	0,8076

La transpirabilité de l'acide chlorhydrique serait donc plus considérable que celle du chlore, tandis que celle du cyanogène, au contraire, est supérieure à celle de l'acide cyanhydrique.

# Éther méthylique.

La vapeur de ce corps se purifiait sur de l'hydrate de potasse et du chlorure de calcium. On employa le capillaire K, de 8<sup>po</sup>,75, à la température de 56 degrés, et à la pression de 29,650.

Air	993"	991"	n
Éther méthylique	532	532	»
Éther méthylique saturé de vapeur	-		
d'éther ordinaire	<b>508</b>	506	507"

#### On en tire:

	Air = 1.	)xygène = ι.
Éther méthylique	o,5363"	0,4826"
Éther méthylique saturé d'éther ordinaire.	0,5111	0,4600

La présence de la vapeur d'éther diminue donc le coefficient.

#### Chlorure d'éthyle.

Capillaire K, de 8<sup>po</sup>,75; température, 56 degrés; pression de 29,794 à 29,758.

Air	98o"	981	v
Chlorure d'éthyle	548	<b>543</b>	544

Air = 1. Oxygène = 1. Chlorure d'éthyle...... 0,5543'' 0,4988''

On peut remarquer que ce coefficient se rapproche de la moitié de celui de l'oxygène, sa densité de vapeur étant à peine double de celle de ce dernier. Ces densités sont représentées par les rapports 32, 25, celle de l'hydrogène l'étant par 1, et celle de l'oxygène par 16.

### Chlorure de méthyle.

Le gaz fut lavé avec de la soude; et desséché sur du chlorure de calcium. On employa le même capillaire et les mêmes dispositions, la température étant de 54 degrés, et la pression de 29,862 à 29,856.

Chlorure de méthyle..... 0.5475''

La transpirabilité du chlorure de méthyle s'exerce donc plus lentement que celle de l'éther méthylique, de même que celle du chlorure d'éthyle relativement à la transpirabilité de l'oxyde d'éthyle. Les différences sont sensiblement les mêmes dans les deux cas.

#### Eau.

Il ne paraît pas que la présence de vapeurs aqueuses, à moins de se trouver en quantité considérable, assette beaucoup le coefficient de transpirabilité de l'air.

Capillaire K, de 8<sup>po</sup>, 75 de longueur, et communiquant au vide de la machine.

Air séché par le chlorure de calcium.... 1008" »

Air ordinaire...... 1006 1006"

La température de cet air était de 60 degrés; son état hygrométrique était représenté par 32 degrés.

ms d'autres expériences, la présence de la vapeur

aqueuse parut retarder sensiblement le passage de l'air; l'écoulement avait lieu dans le vide par le capillaire M, de 52°,5,6 de longueur. La température était de 58°,5, et le baromètre variait de 29,798 à 29,832. L'air se chargeait de vapeur en traversant un tube garni de coton humecté d'acide sulfurique étendu à divers degrés.

Le ralentissement provient, sans doute, d'une petite couche de vapeur aqueuse, condensée à la surface du capillaire, et que ne peut enlever immédiatement le courant gazeux.

Même capillaire: température, 57 degrés; pression, 30,136 à 30,078.

Air sec	1089″	1089"	))
Hydrogène sec	532	<b>532</b>	20
Air saturé de vapeur aqueuse à 57°,5	1098	1098	v
Hydrogène saturé de vapeur aqueuse à	••	•	
<b>5</b> 7°,5	<b>548</b>	<b>548</b>	))
Air sec en dernier lieu	1106	1084	1085″

La transpirabilité de la vapeur aqueuse ne paraît donc pas différer beaucoup de celle de l'air lui-même,

#### Alcool.

On satura l'air de vapeur d'alcool d'une densité de 0,835 à 60 degrés, et à la pression de 29,358. La tension de la vapeur alcoolique à 50 degrés, et d'une densité de 0,813, est estimée à 1<sup>po</sup>,23. On employa le capillaire K, de 8<sup>po</sup>,75 de longueur, et l'on fit arriver les gaz dans le vide.

Air sec	1013"	1014"
Air chargé de vapeur alcoolique	1011	1012

On voit, par là, que l'écoulement du gaz est à peine

assecté, et que, par conséquent, la transpirabilité de la vapeur alcoolique doit se rapprocher beaucoup de celle de l'air.

## Naphte et gaz de la houille.

Capillaire K. On faisait passer au travers de ce capillaire de l'air saturé de vapeurs de naphte, à 62 degrés.

Air seul	978"	979"
Air saturé de naphte	949	949
Gaz de la houille	621	622
Gaz de la houille saturé de vapeur de naphte.	621	621

Le coefficient de transpirabilité du gaz de la houille, rapporté à l'oxygène, est 0,5716, ou un peu supérieur à celui de l'hydrogène protocarboné. Le gaz de la houille peut se charger d'une quantité considérable de vapeur d'huile de naphte. Ainsi, en remplaçant le capillaire par une mince plaque de platine G, décrite dans le précédent Mémoire, percée d'une ouverture excessivement fine, on obtint les nombres suivants. Les gaz n'avaient pas été desséchés. Ils passaient dans le vide de la machine; l'abaissement du baromètre était, comme d'habitude, de 28,5 à 23,5, la tempéture était de 61 degrés.

Air	434"	434"
Hydrogène	139	139
Gaz de la houille	314	314
Gaz de la houille saturé de vapeur de naphte		•
à 61°	33 ı	<b>33</b> 1
Hydrogène et vapeur de naphte	194	193
Air et vapeur de naphte	503	<b>5o3</b>

C'est ici le lieu de rappeler que les densités des gaz, soumis aux lois de l'effusion, sont entre elles comme les carrés des temps observés, et peuvent même être déterminées par ce moyen.

# III. — Transpirabilité de l'air possédant des densités ou des forces élastiques différentes.

Une série d'observations faites antérièurement avec le capillaire E, dans des limites de 2 atmosphères à 0,5, me paraissent établir ce principe: pour des volumes égaux d'air, possédant des densités dissérentes, les temps d'écoulement sont en raison inverse des densités. La loi d'effusion est entièrement distincte de la précédente. Elle se résume ainsi : des volumes d'air égaux, quelle que soit leur densité, passent en des temps égaux.

Le capillaire K, de 8<sup>po</sup>, 75 de longueur, donna des résultats tout à fait différents. On faisait passer sur l'eau de l'air à différents états de raréfaction. Il arrivait dans un récipient sphéroïdal, de 56<sup>po c</sup>, 5. Le récipient et son système étaient placés sous une grande cloche, dont on plaçait l'atmosphère dans les conditions voulues.

Température, 62 degrés; pression, 29,984 à 29,936.

FORCES ÉLASTIQUES.	1	2
ı atmosphère	2172"	2173"
o,75	2948 5292	2946 5288

On peut remarquer que le temps observé pour l'air de 0,5 de deusité, est beaucoup plus du double que celui qui correspond à une densité représentée par 1.

Avec de l'air dont la pression variait de 1 à 2,5 atmosphères, l'écart est également sensible. Je trouvai que les temps de passage de volumes égaux à 1, 1,25, 1,5, 1,75, 2, 2,5 atmosphères, étaient entre eux dans les rapports de 1, 0,8625, 0,7553, 0,6834 et 0,5519, au lieu de 1, 0,8, 0,6666, 0,5714, 0,5, 0,4.

En employant cependant le grand capillaire M, de 52°,5

de longueur, les résultats se trouvèrent exactement d'accord avec la loi. Le gaz était renfermé dans un réservoir métallique, muni d'un tube barométrique; on y maintenait une pression constante. Ce réservoir était en communication avec un second réservoir, où l'air se trouvait soumis à une pression encore plus grande. Enfin, l'air passait dans le vide pendant que le baromètre de la machine baissait, comme d'habitude, de 28,5 à 23,5.

Température, 66 degrés; pression extérieure, 30,122 à 30,086.

PRESSIONS OU DENSITÉS.	1	2	MOYENNES réduites.	TEMPS calculé.
1 atmosphère	1095 " 707 493 359 277 218 176	1096" 707 493 359 276 217	1095,5 883,1 739,5 628,25 553,0 489,4 440,0	1095,5 884,8 737,3 632,0 553,0 491,5 442,0

Les deux premières colonnes se composent des temps observés correspondants à l'abaissement du baromètre de 28<sup>po</sup>, 5 à 23<sup>po</sup>, 5, temps déterminé par l'écoulement de volumes égaux d'une densité constante. Il faut, conséquemment, multiplier ces nombres par les densités représentées en atmosphères de l'air écoulé pour avoir les nombres réduits de la troisième colonne. On pourra remarquer en même temps la coïncidence parfaite des résultats obtenus avec ceux que le calcul indique.

# IV. — Transpirabilité de l'air et d'autres gaz à différentes températures.

L'écoulement de volumes égaux paraît se ralentir à mesure que la température augmente. Les expériences suivantes, faites avec l'air, l'acide carbonique et l'hydrogène, à des pressions à peine différentes, sont relatives au capillaire M, de 52<sup>po</sup>, 5 de longueur.

TEMPÉRATURE.	Air.	ACIDE carbonique.	HYDROGĖNE.
32º Far.	1054,1	857,9	545,4
59	1092,8	897,4	557,8
86	1133,4	931,5	577,7
113	1175,7	969,4	598,8
140	1211,0	993,9	615,9

Tous les faits les plus certains s'accordent à prouver que la transpirabilité de l'azote, de l'hydrogène et de l'acide carbonique ne varie pas, même à des températures aussi élevées que 347 degrés. Les temps d'écoulement d'un mélange de volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone à 60 et à 347 degrés sont représentés par 0,8870 et 0,8853, l'air, aux mêmes températures, étant pris pour unité. Les temps d'écoulement d'un mélange de volumes égaux d'hydrogène et d'azote sont représentés par 0,8939, à 347 degrés par 0,8924, à 64°, 5 par 0,8930, à 347 degrés par 0,8872.

L'air et l'hydrogène seuls donnèrent à 203 degrés le rapport 1: 0,4841 et 1: 0,4880. En multipliant par 0,9, on trouve 0,4357 et 0,4392.

L'acide carbonique semble cependant s'écarter de la règle commune. Dans une série d'observations faites à 60, 203, 299 et 347 degrés, on trouva, relativement à l'air dans les mêmes conditions, 0,8291, 0,8551, 0,8777, 0,8907; et, en rapportant à l'oxygène, 0,7448, 0,7541, 0,7741, 0,7855. Le protoxyde d'azote donna le rapport 0,7969 à la même température. L'oxygène paraît aussi éprouver un ralentissement dans les mêmes circonstances, mais à un bien moindre degré que l'acide carbonique: on trouva 0,8877 et 0,8860 à 347 degrés au lieu de 0,8984 se rapportant aux basses températures.

En employant le capillaire en cuivre décrit dans mon précédent Mémoire, et qui laissait écouler 1 pouce cube dans le vide en 22 secondes, la durée d'écoulement d'un volume constant d'air était à 60°853", 899" à 116 et 924",5 à 152 degrés. La durée théorique, calculée d'après les dilatations à ces températures, était 853, 945 et 1004 secondes.

Avec le capillaire M, dont la résistance est sept fois plus grande, les temps observés furent à 59°1106",5 et à 203°1286",4. Ici, l'écart est moins considérable que dans le cas précédent.

Après avoir comprimé de l'air dans le réservoir dont on avait réduit le volume à 10 pouces cubes en introduisant du mercure, on fit passer le gaz au travers d'un petit capillaire V, long de 3 pouces. Le gaz s'échappait dans l'atmosphère à une pression supérieure de 17 pouces à celle du baromètre, température 50 degrés, pression 29,546 à 29,590. La résistance de ce capillaire est énorme. Sous la pression de 17 pouces de mercure, le tube débite 1 pouce cube en 2329 secondes, ou bien 0<sup>po c</sup>, 0258 par minute.

PRESSION.	a 50° Far.	A 203º FAR.	RAPPORT A 2030, la durée d'écoulement à 50° sert d'unité.
	//	"	
17 pouces	0	O	"
16 pouces	1370	2329	1,7000
15 pouces	1445	3442	1,6900
14 pouces	r541 '	<b>26</b> 01	1,6880
De 17 à 14 pouces	4356	7372	1,6924

En prenant pour unité le volume d'air à 32 degrés, il devient à 50 degrés, 1,0366, et à 203 degrés, 1,3480; mais il faut se rappeler que le volume d'air écoulé était plus grand à 203 degrés qu'à 50 degrés, et cela dans le rapport des dilatations à ces deux températures, c'est-à-dire dans

le rapport de 1,348 à 1,0366. Il est donc nécessaire de corriger dans ce sens les nombres obtenus. On obtient ainsi 1792", 5, pour l'écoulement de 17 à 16 pouces de pression : or la loi exige que les temps d'écoulement de volumes égaux soient inversement proportionnels aux densités de l'air à ces températures. On trouve ainsi 1780", 9 au lieu de 1792 qu'a fourni l'expérience.

Pour mettre en évidence la loi relative à la température, il n'est pas nécessaire d'avoir un tube présentant une résistance aussi considérable que V; il suffirait d'employer un capillaire dont la résistance fût le 1/6 de celle du précédent. On forma un système Q composé de 30 longueurs du nouveau tube; on remplit d'air comprimé le réservoir de 72 pouces cubes, et le gaz s'échappait dans l'atmosphère. Les limites de pression étaient de 20 à 8 pouces. Les temps observés à 49 et à 203 degrés sans correction, furent 802, 799 et 798 pour la température inférieure, et pour l'autre, 1350 et 1347. En prenant 800 et 1349 pour moyenne, et faisant la correction voulue, on trouve 1036 secondes pour la haute température. Or le calcul donne 1041,6 : la pression observée variait de 30,044 à 30,058. Dans une autre série d'expériences, le temps observé à 49 degrés étant 797 secondes, les nombres corrigés et correspondants à des températures intermédiaires furent les suivants:

TEMPÉRATURE.	expérience .	CALCUL.	ERREURS d'observations.
49° Far. 96 141 203	797, 0 797, 0 879, 3 950, 1 1020, 8	797,0 870,4 935,8 1032,1	o" + 8,9 + 14,3 - 11,3

# Même expérience répétée une seconde sois :

TEMPÉRATURE.	EXPÉRIENCE.	CALCUL.	ERREURS d'observation.
49° Far. 96 141	797,0 897,3 932,3	797,0 870,4 940,8	+ 8,9 - 8,5

#### Conclusions.

1°. Les vitesses propres aux dissérents gaz pour traverser des tubes capillaires sont entre elles dans un rapport constant, et paraissent déterminer l'existence d'une propriété particulière que j'ai nommée la transpirabilité. La constance de ces rapports résulte d'observations faites sur des capillaires dont la résistance variait de 1 à 1000.

On peut surtout remarquer les faits suivants :

La vitesse de l'hydrogène est exactement le double de celle de l'azote et de l'oxyde de carbone.

Les vitesses de l'azote et de l'oxygène sont inversement proportionnelles aux densités de ces deux gaz.

La vitesse du bioxyde d'azote est la même que celle de l'azote et de l'oxyde de carbone.

Les vitesses de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote sont les mêmes, et directement proportionnelles aux densités, relativement à l'oxygène.

La vitesse de l'hydrogène protocarboné est les 0,8 de celle de l'hydrogène.

La vitesse du chlore est 1,5 de celle de l'oxygène. Celles du brome et de l'acide sulfurique en vapeur sont les mêmes que celle de l'oxygène.

La vapeur d'éther a la même vitesse que celle de l'hydrogène.

Le gaz oléfiant, l'ammoniaque et le cyanogène paraissent

avoir une vitesse à peu près égale, sensiblement double de celle de l'oxygène.

Les combinaisons méthyliques semblent avoir une vitesse inférieure à celle des composés éthyliques correspondants, et leur semblent liées par un rapport constant.

- 2°. La résistance d'un tube capillaire d'un calibre uniforme au passage d'un gaz, est directement proportionnelle à la longueur du tube.
- 3°. La vitesse de passage de volumes égaux d'air à la même température, mais de forces élastiques différentes, est directement proportionnelle à la densité.
- 4°. La chaleur agit en diminuant la vitesse d'écoulement de volumes égaux, absolument comme pourrait le faire une diminution de force élastique.
- 5°. Il faut des capillaires de grande résistance pour démontrer la loi relative aux densités; et il les faut de la plus grande résistance possible pour démontrer la loi relative aux températures.
- 6°. Enfin l'écoulement est en rapport direct avec la densité, que les accroissements de cette dernière soient dus ou non à la compression, au froid ou à la présence d'un corps simple en combinaison, l'oxygène par exemple, comme c'est le cas pour l'acide carbonique.

#### NOTE

Sur la rotation de la lumière polarisée, sur l'influence du magnétisme et sur les phénomènes diamagnétiques en général;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

Ne pouvant pas, pour le moment, poursuivre mes recherches comme je l'aurais voulu, je me suis décidé à publier les expériences principales que j'ai faites sur les phénomènes diamagnétiques. pesant, à son milieu, avec cette même pince très-commune dans tous les cabinets de physique avec laquelle on fait les expériences de Brewster et de Seebech; je comprime lentement et progressivement en ayant, dans le même temps, l'œil à l'appareil analyseur. Voici ce qui arrive avec la compression faite d'une manière régulière et pas trop forte: On voit les deux moitiés de chaque image n'avoir plus la même teinte; et, en s'arrêtant à un certain point, on trouve qu'il faut tourner dans un certain sens le prisme analyseur pour rétablir les deux moitiés de l'image à avoir exactement la même teinte.

Si la compression était trop forte, les apparences ne sont plus si nettes, et l'on voit alors apparaître ces couleurs distribuées en croix, comme dans les expériences des auteurs cités. Je m'arrête donc à une compression qui n'est pas trop forte, et je tourne mon prisme analyseur pour me réduire au point où les deux moitiés de l'image sont parfaitement égales: c'est là le point de départ, ou le zéro de mes expériences. Et je ferai observer encore, qu'en cessant de comprimer le verre, il reprend exactement et immédiatement ses propriétés comme avant la compression. Maintenant, pendant que le verre comprimé est disposé entre les deux pôles de l'électro-aimant, et que le prisme analyseur est à zéro, je fais passer le courant, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, et je mesure les rotations produites dans les deux cas. Voici les résultats d'un très-grand nombre d'expériences qui, toutes, s'accordent entre elles sans aucune exception:

1°. En opérant sur le verre comprimé, les deux rotations à droite et à gauche, suivant le sens du courant, ne

korff, je dois saire observer que cette sorce décroît rapidement avec la distance des pôles, et par conséquent avec la longueur de la pièce soumise à l'expérience. Il est aussi inutile de dire que dans toutes mes recherches je n'ai pas eu recours à la mesure de la rotation que j'appellerai double, comme on peut saire avec l'appareil de cet ingénieux constructeur.

la dissérence arrive du simple au double dans

La rotation la plus forte est constamment celle qui produite par le passage du courant qui agit dans le même

ens de la compression;

- 3°. Cette rotation plus forte du verre comprimé est tantôt plus grande, tantôt moins que celle qui a lieu sur le verre non comprimé; lorsque la rotation produite par la compression est notablement plus grande que celle que l'électroaimant produit sur le verre non comprimé, la rotation maximum que l'électro-aimant produit dans le même sens de la rotation due à la compression est égale ou supérieure à celle que l'électro-aimant produit sur le verre non comprimé; le contraire a lieu quand la rotation produite par l'électro-aimant sur le verre non comprimé est égale ou plus grande que celle qui est produite par la compression; alors la rotation maximum est égale ou inférieure à celle produite sur le verre non comprimé;
- 4°. En opérant sur d'autres verres, tels que le *flint* et le crown, on observe les mêmes phénomènes : sur des morceaux de crown soumis à une compression un peu forte, l'action rotatoire de l'électro-aimant n'a plus lieu;
- 5°. Lorsque la compression a cessé, les phénomènes reviennent comme auparavant;
- 6°. Enfin, quoiqu'il soit impossible de mesurer l'intervalle de temps très-petit, quoique sensible, qui s'écoule pour arriver au maximum de rotation après que le circuit a été fermé, j'ai trouvé dans toutes mes expériences que cet intervalle de temps est toujours plus grand si l'on agit sur le verre comprimé que sur le même verre non comprimé.

Voici quelques-uns des nombres de mes expériences: Avec le verre pesant de M. Faraday et le courant plus faible, j'ai 3 degrés de rotation, à droite comme à gauche, avant la compression. Je comprime, et je tourne de 8 degrés à droite pour me remettre à zéro: alors, avec le courant qui me donne la rotation à droite, j'ai de 3°,30 à 4 degrés de rotation; avec le courant en sens contraire, je n'ai que 2 degrés; avec le courant plus fort, j'ai de 7 à 6 degrés de rotation, soit à droite, soit à gauche, suivant le sens du courant. Je comprime, comme précédemment, et je remets à zéro; alors je fais passer le courant, et j'ai 5 à 6 degrés de rotation dans le sens de la rotation produite par la compression, et 2 à 3 degrés dans le sens contraire. En variant les points de verre qui sont comprimés et la force de la compression, le sens de la rotation produite par la compression, le sens de la rotation produite par la compression varie aussi, mais les phénomènes que nous avons décrits restent les mêmes.

En agissant sur un morceau de flint, qui me donnait 4°,30 de rotation avant la compression, j'avais, avec le courant plus faible et après la compression, 3 degrés daze un sens et rien dans l'autre. Avec des morceaux de crown, qui me donnaient une rotation sensible de 1 à 2 degrés, je n'avais plus rien, quel que fût le sens du courant après la compression. En agissant avec l'électro-aimant sur des lames de quartz ou de verre trempé après la compression, je n'ai jamais trouvé aucun signe de rotation.

J'ai, d'une manière très-distincte, démontré l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire acquis par certains corps sous l'influence du magnétisme. Il me suffit de citer les nombres suivants: Le verre pesant de M. Faraday, qui me donne 6 degrés de rotation à droite et à gauche à la température ordinaire, m'a donné 8 degrés à droite et à gauche, étant soumis à l'expérience tout de suite après l'avoir retiré de l'huile bouillante; il reprend son pouvoir rotatoire après le refroidissement. Un prisme de flint, qui donne 2°, 30 de rotation à droite et à gauche à la température ordinaire, donne 3°, 30, chaussé comme le verre pesant.

Ces expériences me semblent prouver assez clairement Ann. de Chim. et de Phys., 3° série, T. XXVIII. (Avril 1850.) 32

la nature du beau phénomène découvert par M. Faraday, et expliquent en quelque manière pourquoi les corps cristallisés ne subissent pas l'action du magnétisme. J'ai essayé inutilement de découvrir si la vapeur de l'iode, du brome, du chlore, sous l'action du magnétisme, agissait sur la lumière polarisée.

J'ai aussi fait un grand nombre d'efforts pour découvrir l'action réciproque des corps diamagnétiques soumis à l'action du magnétisme. J'ai fait osciller des aiguilles très-fines de bismuth, sous l'influence de deux pôles de mon électroaimant, ou seules, ou en présence de masses de bismuth de toutes sortes de formes et dimensions. Lorsque les expériences étaient saites avec soin, on ne trouvait jamais aucune différence dans les deux cas. J'ai également cherché avec tous les soins, si l'action du magnétisme sur l'aiguille de bismuth était la même, en tenant l'aiguille de bismuth dans le vide ou dans l'air. Mon aiguille de bismuth était suspendue à un fil de cocon, long de 30 centimètres, et faisait ses oscillations dans une boule de verre soufflé en haut du tube d'un baromètre. Il faut dire que je n'ai jamais obtenu un vide parfait, et que j'ai eu toujours 4 à 5 millimètres de pression.

Le nombre des oscillations de l'aiguille de bismuth, en ayant soin de compter les oscillations les plus petites, a été toujours le même dans le vide comme dans l'air. Je ne puis donc pas me rendre aux idées qui semblent s'embrasser maintenant en Angleterre sur la cause du diamagnétisme, surtout d'après les dernières expériences de M. Faraday sur la flamme. Suivant ces idées, l'attraction magnétique serait plus forte sur les gaz que sur les corps qui ont été appelés diamagnétiques. Je n'ai pas fait de longues et suffisantes études sur l'action du magnétisme sur la flamme. M. Bancallari, à Gênes, et moi-même, nous avions, il y a deux ans, observé l'action du magnétisme sur la flamme. En tenant la flamme entre les deux pôles de l'appareil

électromagnétique de M. Rumkorff, j'ai de nouveau observé, récemment, que la flamme se resserre et se raccourcit toutes les fois que le circuit est fermé. En essayant dissérentes flammes de résine, de soufre, de cire, d'alcool et d'hydrogène, j'ai trouvé, très-distinctement, que la flamme de la résine est celle qui montre l'action du magnétisme d'une manière plus distincte, et, moins de toutes, c'est la flamme de l'hydrogène. J'ai par là raison de douter que l'action du magnétisme, dans ce cas, est plutôt sur les corps solides qui entrent dans la flamme, que sur les gaz mêmcs de la flamme. Je dois faire remarquer qu'en employant dans les expériences diamagnétiques les pôles de l'électro-aimant de M. Rumkorff, qui ont un trou dans le centre pour les recherches sur la lumière, il faut s'attendre aux dissérences d'action qui sont dues à cette construction. Ainsi l'aiguille de bismuth, lorsqu'elle oscille tout près des pôles de l'électroaimant, au lieu de se mettre dans la position équatoriale, oscille autour de l'axe des aimants, dans l'intérieur des trous des aimants. Il se peut que l'influence de cette disposition des aimants modifie apparemment l'action du magnétisme sur la flamme.

Je n'ai plus qu'à décrire des expériences tentées pour découvrir l'action du magnétisme sur les plaques vibrantes. Je plaçai les deux pôles d'un électro-aimant très-fort agissant avec un courant de 40 couples de Bunsen, presque en contact des lames carrées de verre, de laiton, de fer, disposées de la manière ordinaire pour les faire vibrer avec un archet. Sur ces plaques j'avais répandu du sable et de la poudre de lycopodium; il me semble singulier que les positions des lignes nodales et des centres vibrants n'aient dû souffrir le moindre changement sous l'action du magnétisme: pourtant c'est là le fait. Il faut donc que des groupes d'atomes bien différents subissent l'action du magnétisme, et fonctionnent dans les vibrations.

SERURES DU MATTIN   MIDIL   S   SELURES DU MATTIN   S   SELURES DE SOLR   Tearry   S   SELURES DU MATTIN   S   SELURES DU MATTIN   S   SELURES DU MATTIN   S   SELURES DE SOLR   Tearry   S   SELURES DU MATTIN   S   SELURES DE SOLR   Tearry   S   SELURES DU MATTIN   S   SELURES DE SOLR   Tearry   S   SELURES DE SOLR   Tearry   S   SELURES DU MATTIN   S   SELURES DE SOLR	•	_		-	-	_	-	*	-	7			-		-			-	-	-	-	_	=	-	=	 _				
DESCRAY ATIONS METICOROLOGIQUES FRANCAKTR.   RECORD   PREDICTIONS		VENTS	MPD1.	0	0	œ́	မာ်	-	<b>်</b> က်		uj t	Z	œ	ai ·	ဆုံး	ź	O sel	u7	w	z		à	i vi	œ			lole to nen	Cour. 3,077	- 1	÷
OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES FEVRIER   FERMONETR.   SHEURES DU SOIR, SHEURES DU SOIR, PERMONETR.   Referent Thermal   Ministration   Februaries	1850.	ETAT DU CIKL			ocimiroses	:			: :		:	:		•		:	C0070F1,		-		;			:			Mor.du 1"tan 10	Moy.dail au 20	Moy. dugt nute	
OBSERVATIONS   METEOROLOGIOUES.   O'BLURES DU GATA   Third	VRIEE	METR.	Minim	-	_	_	- 0	<u>60</u>	G 4	H MA	B1	5	_	15	17	r- :	, a	2 40	103	10,	ļ,		- 9				$\overline{}$	<b>*</b>		
## CHEURES DU MATIN   MID.   B REUREB DU SOIT.   STRUKE B DU SOIT.    Baron   Labor	- PrÉ	THERMO	Maxim	+12.9	# + 12'5'	+			+ 10.3	+10,T				+11,8	+11,7	R 0 0	e e	+15,4	+17.4	+12.8	+ 120	* 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	600	+ 8.1	+18,0		+10,5	+10,9	1-1-1	4-10,6
##UMES DU MATIN MIDL.   A HEURES DU SUIR.   D    Baron   Therm   La   D    Baron   Therm   La   D    Baron   Therm   La   D    Baron   Therm   La   D    TES.12   Hota   Tes.25   Hota    TES.25   Hota   Tes.25   Hota    TES.25   Hota   Tes.25   Hota    TES.25   Hota   Tes.25   Hota    TES.25   Hota   Hota    TES.25   Hota   Hota    TES.25   Hota   Hota    TES.25   Hota    TES.25	1.	15	Rite																											
##UMES DU MATIN MIDL.   A HEURES DU SUIR.   D    Baron   Therm   La   D    Baron   Therm   La   D    Baron   Therm   La   D    Baron   Therm   La   D    TES.12   Hota   Tes.25   Hota    TES.25   Hota   Tes.25   Hota    TES.25   Hota   Tes.25   Hota    TES.25   Hota   Tes.25   Hota    TES.25   Hota   Hota    TES.25   Hota   Hota    TES.25   Hota   Hota    TES.25   Hota    TES.25	)UES	EB DU SO	Therm.	+13.0	+ + 10,0 4,0 1,0	+						7.		+ 9.9		+ 4									+ 8 <sub>1</sub> 8		47,6	# ·	1,0	
OBSCRAVATIONS   OBSCRAVATIONS   OBSCRAVATIONS   OBSCRAVATIONS   Obscrave	OGIC		Barom. A O*.	157.79	759,42	T56,53	741,18	749,60	78,067	764,11	748,18	14年 14年	749,88	763,01	767,58	766.76	749 69	769,51	786,34	757,62	164,40	767.00	767 97	762,91	763,37		784,18	761,04	765,46	789,50
OBSCRAVATIONS   OBSCRAVATIONS   OBSCRAVATIONS   OBSCRAVATIONS   Obscrave	10	uti.	HTEE																											
OBSCRAVATIONS   OBSCRAVATIONS   OBSCRAVATIONS   OBSCRAVATIONS   Obscrave	ÉOR	EBBUS	Therm eater,	9 1	+10,4	+ 80	+ +	+ 6,3	#14 19 19 19	1.8.1	P,7 +		+ +	4,11,4	+10+	+10,6	0 C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	19:41+	+11,6	4-11.0	+ 100 +	0,5	++		바다		9'd +	+	14.4	+10,0
Barom Therm 1758,12 + 10,9   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,13	MÉT	3 REUB	Barott à 0".	738,03	787,98	789 16	739,18	747,98	755,89	762,97	755,18	744,17	04 tBL	762 78	761,70	787,38	786 04	190 48	766,Rg	766,146	164,60	763,43	166.49	763,33	780,50		126.84	780,41	784,71	759,49
Barom Therm 1758,12 + 10,9   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,13	22		HIEE.																							 Į		Ī	Ī	
Barom Therm 1758,12 + 10,9   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,13	VIIO	KIDI.	fhorm, oxide.	+100,0	9 + +	# ·	* * * * + +			+	+ 6,7			H-10,B	+11,4	+ ·	+ 4	+15,3	4,01+	+10 +	+10.3	100+	100		+ 8,1					
Barom Therm 1758,12 + 10,9   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,13	ERV.		Barger.	20 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 0	787,65	780,60	758,63	747,61	756,10	762,19	768,73	73.4.63	766,48	705,03	760,18	76H,55	744.09	761,01	T87,51	788,98	765,72	12/00/	T68,78	768,03	761,37		784,63	761,00	00) I	40,087
Barom Therm 1758,12 + 10,9   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,12   1758,13	<b>88</b>	TIN.	nath		١																								1	
	0	YM DO 83	Therm satér.	410,0	+10,8	4 -								#101+														+-	P.	
·SEDO1   - 424 44 44 44 44 44 44 44 44 44 44 44 44		9 SEURE	Barett	758,12	727 60	760,53	737,53	748,97	755,85	780,70	761,04	747,185	767,73	763,00	739,67	Ted sa	761.81	761,93	767,57	788,63	70,00	766.53	768,63	78B,84	761,76		714.76	751,64	160,00	700,21
		, SHI	10r		73	e 10	40	j- a	7 150	2:	::	# HO	# :	0 0	2 1	100 to 10	2	22	<b>a</b> :	M 46	4	育	9 1	i i	R		H	ėt g	•	

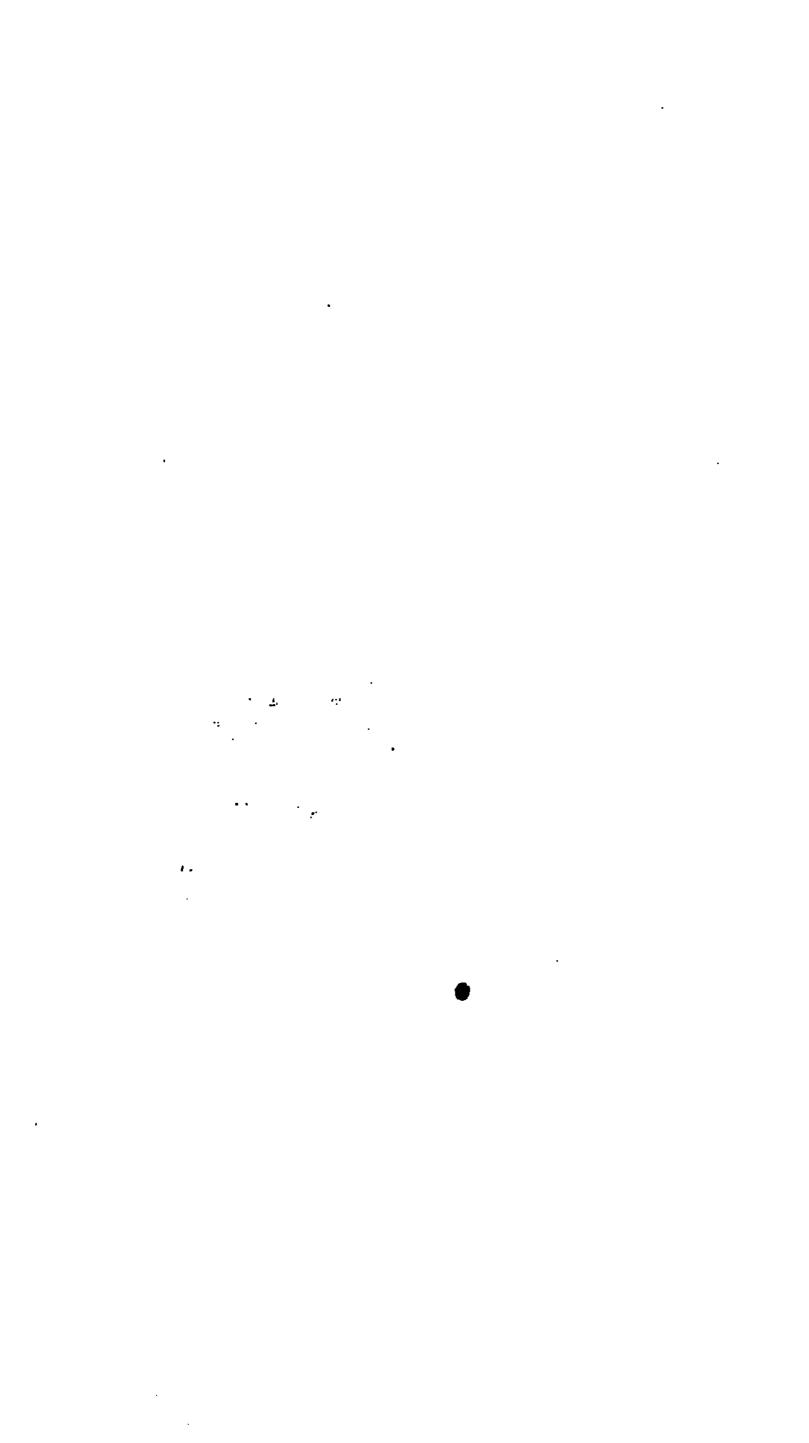
		Tableau A.	- 'V'		Indices (rangés d'après leur ordre de grandeur)	d'après le	aur orde	e de gran	ndeur).			
). 	pénjantion des Velees	DESIRATE,	rametar. en degrés centgrad. corres- pondant à la densité	TEMPERAT on degrés confignados vortesp. dox masores	AJOLE réfringent.	nh	A By	Ju.	$R_d$	nd	n <sub>c</sub>	пь
	Flint lourd, jauna de											
	Cuinend (1), à l'acide	2 7 2	9 5	5	15 '5' W	16160	r MARGO	1 03601	1 20330	1 71630	2 70700	1 70,00
ď	Flint de Fraunhofer.	2,135	3 6		36.21.50	1,66788	1,65729	1,64536	1,63013	1,63238	1,62722	1,63142
m	Flint de Bontemps.	2,011	200	25	35. 5 22	1,65580	1,64573	1,63478	1,62847	1,62222	1,61720	1,61541
4	Flint ordin, de Gui-											
	nand	3,610	10,00	16,00	39.50 30	1,65421	1,64432	1,63314	1,62730	1,620go	1,61605	0,4,0 i
10	Flust de Guinand, h		,									
	. Pacide borique	4,322	źź.	15,00	ño. 5.50	1,653gr	1,64389	1,63276	1,62696	ccor9, 1	1,61580	1,61402
5	Autro flint, id	3,559	10,00	16,00	39.57.37	1,64964	1,64008	1,62917	1,62343	1,61715	1,61242	1,61071
£.	Flint ancien de Gui-											
•	nand (blanc)	2,622	10,00	18,5	60. 0.53	90659"1	1,63913	1,62800	1,62227	1,61598	52119'I	1,60950
40	Verre de Guinand, à											
	l'acide borique	2,643	10,00	15,5	60.37.56	1,55690	1,55,80	1,5(584	1,54270	1,53910	1,53617	2,53519
G:	Ident	2,613	10,00	14,0	60. 1.44	1,55389	1,54902	1,54324	1,54002	1,53635	1,53337	1,53264
90	Crown ordinaire do											
	Gainand	2,184	8,5	17,5	39.55.40	1,54855	1,54387	1,53845	1,53500	1,53173	r,52904	1,52805
13	(a) Désignation de la Cabairne de M. Roll maste Ata de Cuineard	igua do	M Foll	matte At-	de Guinea							
	ide at on Howardinar (	on autr	W. FOR	- 140d								
		Ì										

Nora. — Ces deux tableaux doivent remplacer les pages 206 et 207 du mois de février 1850.

Mémoire sur la conductibilité superficielle des corps cristal- lisés pour l'électricité de tension; par M. H. DE SENAR-	
Note sur les propriétés thermiques de la tourmaline; par	2
M. H. DE SENARMONT	2
Note sur un nouveau polariscope; par M. H. DE SENARMONT.	Ĭ
De l'action du magnétisme sur tous les corps; par M. Edmond	
	2
Sur la manifestation du pouvoir rotatoire moléculaire, dans les corps solides; par M. Biot	
Note sur le titane; par M. WOEHLER	
Observations météorologiques du mois de janvier 1850 Mémoire sur la propagation de l'électricité dans les corps isolants, solides et gazeux; par M. Ch. Matteucci. (Pre-	3
mière partie.)	3
Recherches sur les bases organiques volatiles; par M. AW.	
HOFFMANN (traduit par M. Saint-Eore)	4
Note sur les acides thioniques; par MM. MJ. Fordos et	
A. Gélis	4
Recherches sur une nouvelle propriété des gaz; par M. TH.	,
Graham (traduit par M. Saint-Evre)	4
du magnétisme et sur les phénomènes diamagnétiques en	
général; par M. Ch. Matteucci	h
Observations météorologiques du mois de février 1850	
Errata	
Table des matières du tome XXVIII	
•	
PLANCHES.	
Pl. I. — Études sur la respiration.	
Pl. II. — Recherches sur les propriétés spécifiques des deux acides composent l'acide racémique. — Note sur l'ébullition de à différentes hauteurs dans l'atmosphère.	
Pl. III Formes cristallines du wolfram Mémoire sur l'acide trique anhydre.	•
Pl. IV. — Mémoire sur la détermination des indices de réfraction des du spectre solaire.	rı
Pl. V. — De l'action du magnétisme sur tous les corps.	

FIN DE LA TABLE DU TOME VINGT-MUITIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BACHELIER, Rue du Jardinet, nº 12.



Proper sur les Pro, Racomique.

Fig. 2.

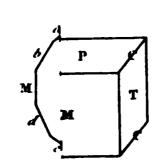


Fig. 6.

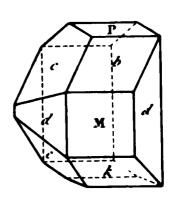
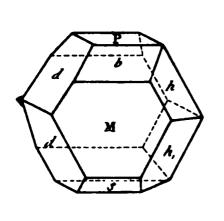
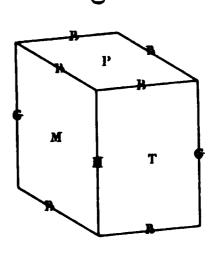


Fig. 9.



T

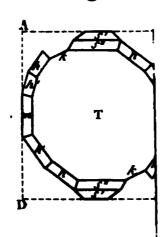
Fig. 13.



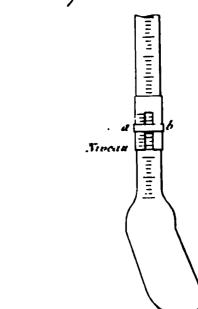
**. 1**5.



Fig.16.



- Vote sur l'étailition de l'éau à différentes hauteurs dans l'almosphère; par M. Wasse



THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

A THE THE ARD



